

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

**Sustituciones isomórficas en fases
tipo perovskita en capas.
Síntesis por métodos mecanoquímicos,
caracterización estructural y
procesado de materiales**

Memoria de Tesis Doctoral presentada por
Pilar Ferrer Escorihuela

Directores:

Dra. M. Alicia Castro Lozano

Prof. J. Eugenio Iglesias Pérez

Departamento de Química Inorgánica

Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma de Madrid

*A mis padres,
a mi hermano*

La presente Tesis Doctoral se ha realizado en el Departamento de Sólidos Iónicos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), gracias a las becas asociadas a los proyectos: “Nuevos métodos de obtención de óxidos con estructura tipo de perovskita laminar por técnicas combinadas de química suave, activación mecanoquímica e irradiación asistida por microondas. Materiales ferroeléctricos funcionales” (MCyT); “Lead free piezoelectric ceramics based on alkaline niobates-LEAF” (UE); “Thematic Network on Polar Electroceramics” (UE).

Este trabajo no hubiera sido posible sin la dirección de la Dra. Alicia Castro Lozano, que me ha sabido transmitir su amplio conocimiento del tema objeto de esta Tesis y me ha ayudado a resolver todos los problemas que me he ido encontrando durante su elaboración. Me gustaría destacar el entusiasmo, la alegría y la paciencia que muestra en todo momento.

No puedo dejar de mencionar el papel del Prof. J. Eugenio Iglesias Pérez en esta Tesis.

Muchas son las personas que han contribuido a la realización de esta Tesis Doctoral, confío en que aquellas que no menciono específicamente sepan que les tengo presentes. Me gustaría comenzar agradeciendo a todo el personal del ICMM, que hacen de este lugar un sitio de trabajo acogedor y agradable, en particular a su director el Prof. Federico Soria Gallego.

Todo este trabajo se inició hace 5 años; entonces el Prof. Vicente Fernández Herrero me puso en contacto con los investigadores del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, por lo que le estoy muy agradecida.

Mi agradecimiento a la Dra. Elisa Hernández Vizcaino del Departamento de Química Inorgánica de la UAM por aceptar ser mi tutora en la universidad.

Gracias a la Dra. Dña. Lorena Pardo Mata que ha contribuido a que haya continuado y terminado este proyecto.

Asimismo, me gustaría agradecer de una manera especial la colaboración del Dr. Eladio Vila Pena, no sólo por la medida de densidades mostrada en el Capítulo 7, sino también por su constante apoyo y por ser un auténtico compañero de laboratorio.

El Capítulo 4 de esta Tesis tiene un nombre propio: Dr. Miguel Alguero Giménez, soy consciente del trabajo que conllevó la realización de las medidas eléctricas y su estudio, gracias por la dedicación y paciencia. Gracias al Dr. Ángel Landa Cánovas por las espectaculares micrografías de alta resolución y los análisis de difracción que completan parte de este trabajo (Capítulo 3). Quisiera destacar la valiosa ayuda del Dr. Fernando Agulló de Rueda que ha permitido el estudio por espectroscopía Raman del Capítulo 7. Las medidas de Raman del Capítulo 3 se han realizado en el Departamento de Física, en la Universidad de Ceará en Fortaleza, Brasil, gracias al Prof. Alejandro P. Ayala.

Gracias a todo el personal del departamento de Ferroeléctricos que siempre han tenido palabras de ánimo, en especial al Dr. Jesús Ricote Santamaría.

Gracias, D. Santiago Alcolea Barroso y D. Jose Berjano Larrea, por todo vuestro apoyo prestado desde el principio, también por los diagramas de DRX. Gracias a las personas que forman parte del servicio de

Microscopía electrónica del Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC, el equipo personal de esta unidad siempre ha acogido con buen humor mi presencia allí. Gracias a D. Fernando Pinto Lucio por el tiempo dedicado, también a Sara. Gracias a las personas de la unidad de apoyo de los análisis térmicos dirigida por Dra. Rosa Rojas López, y a Patricia Rivilla y MariCarmen García González.

En todo grupo de trabajo existe el factor suerte, y a mi me ha acompañado. Gracias a la Dra. Teresa Hungría Hernández, es un placer haber compartido contigo todos estos años, no tengo palabras para expresar la ayuda que me has brindado. Gracias, Inma, encontrarte en este camino ha supuesto un gran apoyo. Txema, gracias por tus visitas. También un recuerdo con alegría a Merce. Carol, gracias por las muestras que me ayudaste a preparar, por ser como eres. Y, aunque su participación en el grupo fuera temporal su presencia se me hizo habitual, gracias, Manar.

Descubrí la importancia del café mañanero cuando conocí a las personas que lo hacían posible. Gracias a vosotros, “maris y pepes”, me llegan vuestras alegrías desde Murcia hasta Sevilla, Málaga siempre pasando por Madrid. Y todo evoluciona. A las personas que llegan, se van, vuelven o no a este café, a todos los que hacéis que sea una tertulia deseada y agradable.

Gracias a las personas que pertenecen o están en la planta baja, de cuyo café a primera hora me siento participe aunque sólo he ido tres veces.

A la gente con la que durante años he compartido la hora de la comida con risas, con coloquios, muchas gracias. Por supuesto, también a los que me acogieron siempre de buen humor en mi última etapa durante la comida.

A todos, en especial a las personas que rondan los despachos 004, 016, 026, 028, 059, 061, 066, 068, 128, 137, 332, por supuesto el 025, la planta primera y conserjería, hacéis que este trabajo sea muy agradable, gracias. Gracias a mis compañeros de juego, porque me ha tocado la lotería con vosotros. Sois estupendos.

Gracias al Dr. Luis Gómez-Hortigüela por todos los momentos, por tantos años.

Gracias a la gente que siempre ha estado, que siempre estará: a los del Claret, a los de la facultad, a las Supernenas, a los de la calle Ibiza, a los de plaza Castilla. Gracias Bárbara, gracias Marga, gracias Nuria con vosotras todo es más fácil.

Qué voy a decir de ti que tú no sepas, Quique. Gracias, eres lo mejor.

Y con los años voy viendo lo afortunada que soy por disfrutar de la familia que tengo. Gracias a mis abuelas Carmen y Alicia. Gracias a mi padre, a mi madre y a mi hermano Fernando, ni las risas ni las discusiones las cambio por nada.

Pilar Ferrer

Índice

| | |
|--|---------------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Estructura tipo perovskita tridimensional | 3 |
| 1.2. Estructuras tipo perovskita en capas | 5 |
| 1.2.1. Estructura tipo Aurivillius $[M^*{}_2O_2][A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ | 6 |
| 1.2.2. Sustituciones isomórficas en las fases tipo Aurivillius | 7 |
| 1.3. Propiedades ferroeléctricas y piezoelectricas en cerámicas tipo Aurivillius | 8 |
| 1.3.1. Conceptos de ferroelectricidad | 8 |
| 1.3.2. Conceptos de piezoelectricidad | 11 |
| 1.3.3. Cerámicas con estructura tipo Aurivillius | 12 |
| 1.3.3.1. Influencia de las sustituciones en las propiedades eléctricas..... | 14 |
| 1.3.4. Aplicaciones | 15 |
| 1.4. Métodos de síntesis | 16 |
| 1.4.1. Método de la activación mecanoquímica | 17 |
| 1.4.1.1. Concepto de la activación mecanoquímica | 17 |
| 1.4.1.2. Factores influyentes | 20 |
| 1.4.1.3. Características del polvo obtenido | 22 |
| 1.5. Características de las cerámicas Aurivillius preparadas a partir de polvo mecanoactivado..... | 23 |
| 1.6. Motivación del trabajo | 23 |
| 1.7. Objetivos específicos del trabajo | 25 |
| 2. Procedimiento experimental | 27 |
| 2.1. Síntesis de las fases tipo Aurivillius | 29 |
| 2.1.1. Método cerámico | 29 |
| 2.1.2. Método de la activación mecanoquímica | 29 |
| 2.2. Procesado de cerámicas | 30 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.2.1. | Descripción del polvo de partida | 31 |
| 2.2.2. | Sinterización convencional | 31 |
| 2.3. | Caracterización de las fases pulverulentas | 32 |
| 2.3.1. | Análisis térmicos (ATD, TG) | 32 |
| 2.3.2. | Difracción de rayos X (DRX) | 33 |
| 2.3.3. | Difracción de rayos X a temperaturas variables | 36 |
| 2.3.4. | Microscopía electrónica | 36 |
| 2.3.4.1. | Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 37 |
| 2.3.4.2. | Microscopía electrónica de transmisión (TEM) | 38 |
| 2.3.4.3. | Microanálisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDX) | 39 |
| 2.3.5. | Medida de densidades en polvo | 39 |
| 2.3.6. | Espectroscopía Raman | 40 |
| 2.4. | Caracterización de las cerámicas | 43 |
| 2.4.1. | Medida de densidades: Método de Arquímedes | 43 |
| 2.4.2. | Análisis mesoestructural | 44 |
| 2.4.2.1. | Microscopía óptica | 44 |
| 2.4.2.2. | Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 44 |
| 2.4.3. | Caracterización dieléctrica | 45 |
| 2.4.4. | Caracterización piezoeléctrica | 46 |
| 3. | Síntesis y caracterización estructural de las fases tipo Aurivillius | |
| | [Bi₂O₂][Bi₂Sr_{n-3}Ti_nO_{3n+1}] con n = 3, 4, 5 y 6 | 47 |
| 3.1. | Descripción general de las fases estudiadas | 49 |
| 3.2. | [Bi ₂ O ₂][Bi ₂ Ti ₃ O ₁₀] (n = 3) | 50 |
| 3.2.1. | Reacción en estado sólido | 50 |
| 3.2.2. | Activación mecanoquímica. Mortero vibratorio | 52 |
| 3.2.2.1. | Tratamiento mecánico | 52 |
| 3.2.2.2. | Tratamientos térmicos | 53 |
| 3.3. | [Bi ₂ O ₂][Bi ₂ SrTi ₄ O ₁₃] (n = 4) | 55 |

| | |
|---|-----|
| 3.3.1. Reacción en estado sólido | 55 |
| 3.3.2. Activación mecanoquímica | 57 |
| 3.3.2.1. Mortero vibratorio. Reactivo inicial SrCO_3 | 57 |
| 3.3.2.1.1. Tratamiento mecánico..... | 57 |
| 3.3.2.1.2. Tratamientos térmicos | 59 |
| 3.3.2.2. Mortero planetario. Reactivo inicial SrCO_3 | 65 |
| 3.3.2.2.1. Tratamiento mecánico | 65 |
| 3.3.2.2.2. Tratamientos térmicos | 67 |
| 3.3.2.3. Uso del reactivo inicial SrO | 71 |
| 3.3.2.3.1. Mortero vibratorio | 71 |
| 3.3.2.3.2. Mortero planetario | 76 |
| 3.4. $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{16}]$ ($n = 5$) | 78 |
| 3.4.1. Reacción en estado sólido | 78 |
| 3.4.2. Activación mecanoquímica | 80 |
| 3.4.2.1. Mortero vibratorio. Reactivo inicial SrCO_3 | 80 |
| 3.4.2.1.1. Tratamiento mecánico | 80 |
| 3.4.2.1.2. Tratamientos térmicos | 83 |
| 3.4.2.2. Mortero planetario. Reactivo inicial SrCO_3 | 90 |
| 3.4.2.2.1. Tratamiento mecánico | 90 |
| 3.4.2.2.2. Tratamientos térmicos | 91 |
| 3.5. $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{18}]$ ($n = 6$) | 94 |
| 3.5.1. Reacción en estado sólido | 94 |
| 3.5.2. Activación mecanoquímica | 95 |
| 3.5.2.1. Mortero vibratorio. Reactivo inicial SrCO_3 | 95 |
| 3.5.2.2. Mortero planetario. Reactivo inicial SrCO_3 | 97 |
| 3.6. Caracterización estructural: Microscopía electrónica de transmisión y alta resolución (TEM y HRTEM) | 99 |
| 3.7. Fases sintetizadas por activación mecanoquímica | 109 |
| 3.7.1. Influencia del tipo de mortero, tiempo de molienda y tipo de reactivo | 109 |
| 3.7.2. Influencia del valor de n | 111 |
| 3.8. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis: comparación | 112 |
| 3.9. Conclusiones finales | 113 |

4. Procesado, caracterización mesoestructural y eléctrica de las cerámicas Aurivillius $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_{n-3}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}]$ con $n = 3, 4$ y 5 115

| | |
|---|-----|
| 4.1. Procesado y caracterización mesoestructural de las cerámicas | 118 |
| 4.1.1. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | 118 |
| 4.1.2. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ | 122 |
| 4.1.3. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ | 131 |
| 4.1.4. Influencia de los precursores cerámicos | 132 |
| 4.2. Caracterización dieléctrica | 134 |
| 4.2.1. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | 134 |
| 4.2.2. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ | 142 |
| 4.2.2.1. Influencia del tipo de mortero, tiempo de molienda y tipo de reactivo, en las cerámicas obtenidas por activación mecanoquímica | 146 |
| 4.2.3. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ | 146 |
| 4.3. Caracterización piezoeléctrica. Coeficiente d_{33} | 147 |
| 4.4. Influencia del valor de n | 148 |
| 4.5. Conclusiones finales | 149 |

5. Síntesis y caracterización estructural de las fases tipo Aurivillius $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2][\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ con $0.1 \leq x \leq 0.5$ 151

| | |
|---|-----|
| 5.1. Descripción general de la solución sólida estudiada | 153 |
| 5.2. Reacción en estado sólido ($0.1 \leq x \leq 0.5$) | 153 |
| 5.3. Activación mecanoquímica ($x = 0.2$) | 157 |
| 5.3.1. Mortero vibratorio | 157 |
| 5.3.2. Mortero planetario | 163 |
| 5.4. Identificación de las fases obtenidas | 165 |
| 5.5. Papel del catión M^* en la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ | 168 |
| 5.6. Conclusiones finales | 169 |

| | |
|--|------------|
| 6. Síntesis y caracterización estructural de las soluciones sólidas de la familia Aurivillius $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_{n-3}\text{Ti}_{n-x}\text{Hf}_x\text{O}_{3n+1}]$ con $n = 3$ y 4 ($0 \leq x \leq 3$) y el óxido tipo perovskita SrHfO_3 | 171 |
| 6.1. Descripción general de las soluciones sólidas estudiadas | 173 |
| 6.2. $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ ($n = 3$) | 173 |
| 6.2.1. Reacción de estado sólido ($0.2 \leq x \leq 1$) | 173 |
| 6.2.2. Activación mecanoquímica ($0.1 \leq x \leq 3$) | 174 |
| 6.2.3. Determinación de los parámetros reticulares de $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.1$ y 0.2) | 180 |
| 6.3. $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{15}$ ($n = 4$) | 182 |
| 6.3.1. Activación mecanoquímica ($0.1 \leq x \leq 0.5$) | 182 |
| 6.3.2. Determinación de los parámetros reticulares de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0.1$ 0.2 y 0.5) | 185 |
| 6.4. SrHfO_3 ($n = \infty$) | 186 |
| 6.5. Papel del catión B en la capa pseudo-perovskita | 187 |
| 6.6. Conclusiones finales | 187 |
| 7. Síntesis y caracterización estructural de las soluciones sólidas de la familia tipo Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ e Yb | 189 |
| 7.1. Descripción general de las soluciones sólidas estudiadas | 191 |
| 7.1.1. Problemática en el dopado: incorporación de la tierra rara | 191 |
| 7.2. Protocolo de la síntesis por activación mecanoquímica | 192 |
| 7.3. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.1 \leq x \leq 1.7$) | 193 |
| 7.3.1. Activación mecanoquímica | 193 |
| 7.3.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red | 201 |
| 7.3.3. Espectroscopía Raman | 206 |

| | |
|--|-----|
| 7.4. $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$) | 210 |
| 7.4.1. Activación mecanoquímica | 210 |
| 7.4.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red | 213 |
| 7.4.3. Espectroscopía Raman | 217 |
| 7.5. $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.1$) | 219 |
| 7.5.1. Activación mecanoquímica | 225 |
| 7.5.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red | 222 |
| 7.5.3. Espectroscopía Raman | 225 |
| 7.6. $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$) | 227 |
| 7.6.1. Activación mecanoquímica | 227 |
| 7.6.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red | 230 |
| 7.6.3. Espectroscopía Raman | 233 |
| 7.7. $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 0.7$) | 235 |
| 7.7.1. Activación mecanoquímica | 235 |
| 7.7.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red | 236 |
| 7.7.3. Espectroscopía Raman | 239 |
| 7.8. $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) | 241 |
| 7.8.1. Activación mecanoquímica | 241 |
| 7.8.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red | 242 |
| 7.8.3. Espectroscopía Raman | 245 |
| 7.9. $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) | 247 |
| 7.9.1. Activación mecanoquímica | 247 |
| 7.9.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red | 248 |
| 7.10. $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) | 251 |
| 7.10.1. Activación mecanoquímica | 251 |
| 7.10.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red | 252 |

| | |
|---|------------|
| 7.10.3. Espectroscopía Raman | 255 |
| 7.11. Comportamiento e influencia de los distintos cationes a lo largo de la Tabla Periódica | 257 |
| 7.12. Conclusiones finales | 259 |
| | |
| 8. Resumen y conclusiones generales de la Tesis | 261 |
| | |
| 9. Bibliografía | 267 |
| | |
| 10. Anexo | 281 |

1. Introducción

- 1.1. Estructura tipo perovskita tridimensional
- 1.2. Estructuras tipo perovskita en capas
- 1.3. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas en cerámicas tipo Aurivillius.
- 1.4. Métodos de síntesis
- 1.5. Características de las cerámicas Aurivillius preparadas a partir de polvo mecanoactivado
- 1.6. Motivación del trabajo
- 1.7. Objetivos específicos del trabajo

En la naturaleza existe una gran variedad de minerales, los cuales se producen en procesos naturales y presentan una estructura cristalina característica, con una composición química definida y homogénea. La estructura cristalina tiene una gran influencia en las propiedades físicas del mineral que son muy diversas, de forma que pueden clasificarse en función de sus propiedades. Un ejemplo de mineral con dos tipos de cationes es la perovskita (CaTiO_3). Fue descubierta por el geólogo alemán Gustav Rose en 1839, en los montes Urales (Rusia), aunque el nombre mineralógico se debe al Conde Lev Aleksevich von Perovski¹, mineralogista ruso. “Perovskita” también es el nombre de un grupo de compuestos más general que adopta la misma estructura cristalina, cuya fórmula general es ABX_3 ($X = \text{O}, \text{F}$) (Figura 1.1).

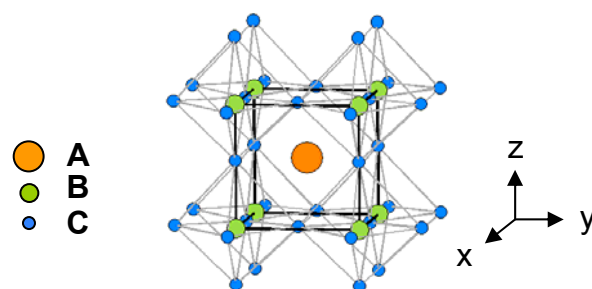


Figura 1.1. Celda unidad de la perovskita ABX_3 .

Tomando como origen este tipo estructural, las fases tipo perovskita pueden sufrir modificaciones, llegando a formar en algunos casos superestructuras². Una de las series derivadas son las denominadas perovskitas en capas, a las que pertenecen las perovskitas dobles (por ejemplo $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$), las familias Ruddlesden-Popper (por ejemplo Sr_2TiO_4), Dion-Jacobson (por ejemplo KLaNb_2O_7) y Aurivillius (por ejemplo $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$).

1.1. Estructura tipo perovskita tridimensional

La estructura cristalina de la perovskita ideal, ABX_3 ³, es cúbica ($\text{Pm } \bar{3} \text{ m}$). El esqueleto lo forman octaedros BX_6 , unidos entre sí por los vértices; la unión de ocho de ellos forma en su interior huecos cubo-octaédricos que ocupa el catión A, de mayor tamaño que el B. La estructura de la fase SrTiO_3 es un ejemplo (Figura 1.1). Sin embargo, no todas las perovskitas se

ajustan al modelo ideal, muchas de ellas sufren distorsiones, haciendo su estudio interesante por las diferentes propiedades que les otorgan⁴.

Muy frecuentemente, en las perovskitas se producen desplazamientos atómicos que pueden ser de distinta clase⁵, entre otros (Figura 1.2): (a) por alargamiento de los octaedros de oxígeno, que se sitúan alrededor del catión B, pudiendo llegar a ser a ser una bipirámide de base cuadrada; (b) por el movimiento del catión B que, situado en el centro del octaedro, puede desplazarse de dicha posición; (c) por giros de los octaedros BX_6 , que suelen ser regulares e implicar inclinaciones hacia uno u otro sitio, modificando así la cavidad ocupada por el catión A.

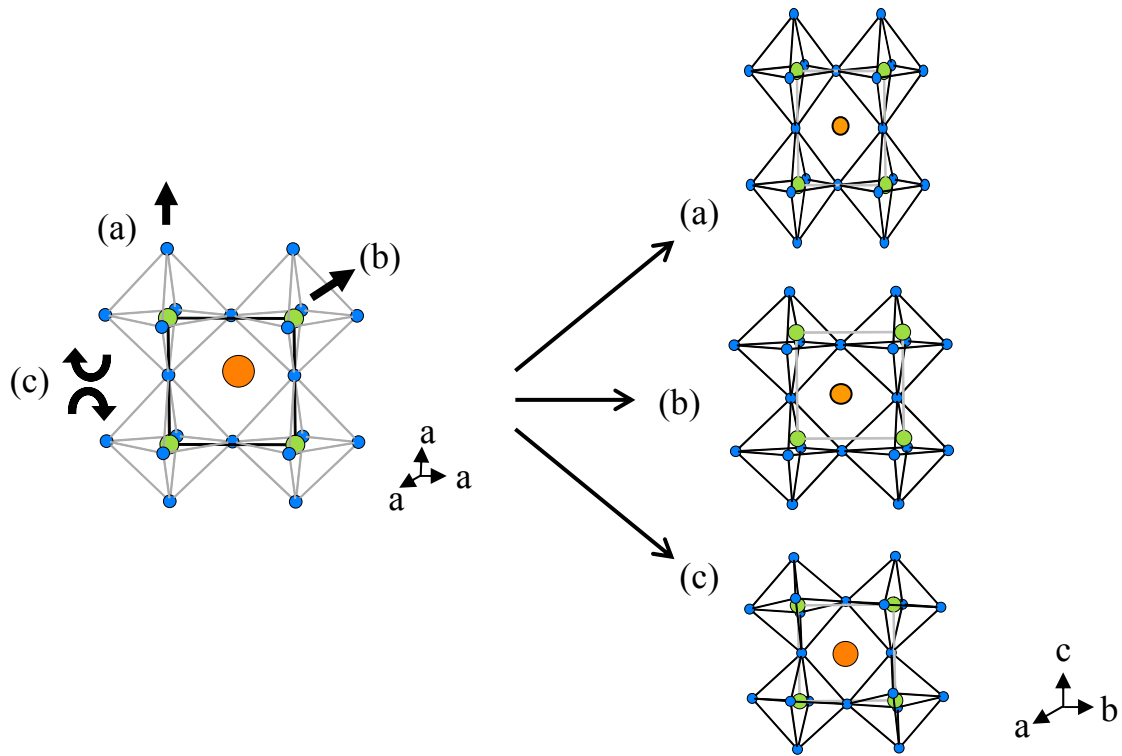


Figura 1.2. Tipos de desplazamientos atómicos en las perovskitas: (a) alargamiento de los octaedros; (b) movimiento del catión B y (c) giro de los octaedros.

Aunque existen multitud de combinaciones de cationes y aniones capaces de ocupar las posiciones A, B y X, hay condiciones limitantes relacionadas con los radios de los iones que se describen por la ecuación:

$$t = \frac{(R_a + R_b)}{(\sqrt{2}(R_b + R_x))}$$

donde t es el factor de tolerancia de Goldschmidt⁶ y R_a , R_b y R_x son los radios iónicos de los cationes A y B y del anión X, respectivamente. El valor de t aceptable para la obtención de perovskitas tridimensionales estables se encuentra entre 0.75 y 1. Además, el valor del factor de tolerancia da información acerca del posible giro de los octaedros y otras deformaciones, lo cual ayuda a determinar su sistema cristalino⁷:

| | |
|------------|-------------------------|
| $t = 1$ | perovskita cúbica |
| $t < 1$ | perovskita tetragonal |
| $t \ll 1$ | perovskita ortorrómbica |
| $t \lll 1$ | perovskita monoclinica |

Los posibles desplazamientos, unidos a la creación de vacantes o a la incorporación de diferentes cationes A, B, o ambos, hacen que sean compuestos con estructuras y propiedades físico-químicas interesantes y diferentes⁴. Existen perovskitas aislantes (SrTiO_3), ferroeléctricas (BaTiO_3), ferromagnéticas (BiFeO_3), metálicas ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$), antiferromagnéticas (CaMnO_3), superconductoras ($\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-\delta}$), etc.

1.2. Estructuras tipo perovskita en capas

Existe una serie de familias cuya estructura se describe como perovskitas en capas, entre ellas están: las fases Ruddlesden - Popper ($A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$), las Dion - Jacobson ($A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$) y las Aurivillius ($[M^*_2O_2][A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$)⁸⁻¹³ (Figura 1.3). Estas fases están constituidas por bloques con estructura tipo pseudo-perovskita $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ intercalados con dos o un catión A' o una capa de $[M^*_2O_2]$ ¹⁴, respectivamente. El bloque común en estas familias, $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, está formado por un catión voluminoso A y otro B, más pequeño, que al rodearse de oxígenos forma los octaedros BO_6 . El tamaño de la capa viene definido por el número de octaedros que la componen, en la fórmula n , que en las Figuras 1.3 a-c es igual a 3. En el caso de las fases Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson el catión A' suele ser un alcalino o alcalino-térreo, y en la familia Aurivillius, el catión M^* presenta una configuración electrónica tal que posee un par de electrones no compartidos. Esta Memoria se centra en las fases tipo Aurivillius, las cuales son descritas en detalle a continuación.

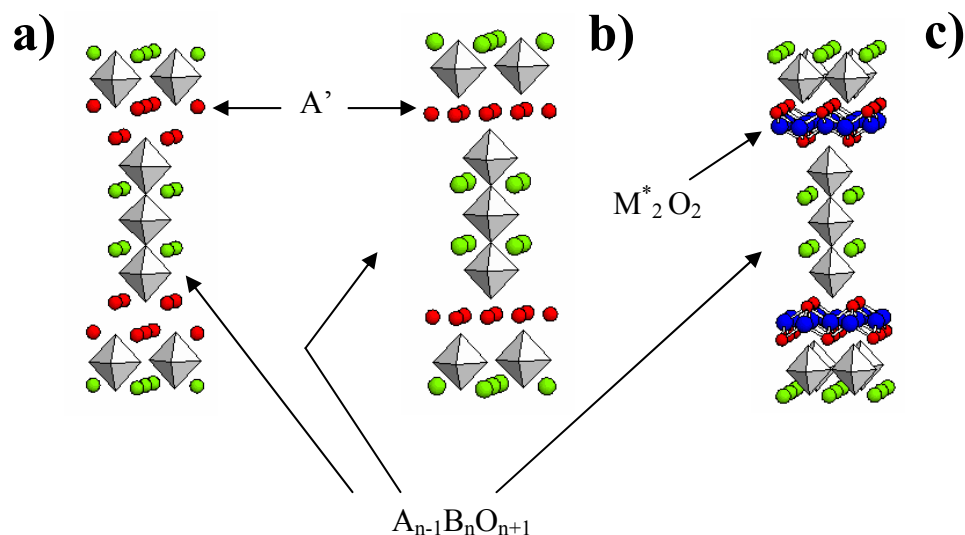


Figura 1.3. Estructuras de las perovskitas en capas: a) Ruddlesden-Popper; b) Dion-Jacobson y c) Aurivillius.

1.2.1. Estructura tipo Aurivillius [$M^*_2O_2$][$A_{n-1}B_nO_{3n+1}$]

En 1949, Bengt Aurivillius sintetizó y estudió por primera vez las estructuras tipo perovskita en capas, a quien deben su nombre, $Bi_4Ti_3O_{12}$ ¹² y $Bi_4BaTi_4O_{15}$ ¹³. Las fases tipo Aurivillius poseen una estructura constituida por el apilamiento de dos bloques perfectamente diferenciados (Figura 1.4): la capa [$M^*_2O_2$], y la capa pseudo-perovskita [$A_{n-1}B_nO_{3n+1}$].

La capa [$M^*_2O_2$] posee una estructura tipo PbO rojo. El catión M^* se caracteriza por su par de electrones no compartidos, y durante un tiempo se consideró al catión Bi(III) como el único posible en esa posición, por lo que se denominó capa [Bi_2O_2]¹⁵. El par electrónico ns^2 no compartido se orienta hacia las posiciones más alejadas de los oxígenos.

En la capa pseudo-perovskita [$A_{n-1}B_nO_{3n+1}$], el catión A puede ser un alcalino o alcalinotérreo, como Ca(II), Sr(II), Ba(II), etc., el catión Bi(III), o un lantánido (La(III), etc.)¹⁶⁻²². El catión B normalmente es un elemento de transición, como Ti(IV), Fe(III), Nb(V), Ta(V), W(VI)²³⁻²⁶, etc., pues los cationes d^0 suelen estabilizar la estructura del bloque. En la mayoría de las fases el anión es O^{2-} , aunque se han descrito compuestos en los que está parcialmente sustituido por el ión F^{-} ²⁷.

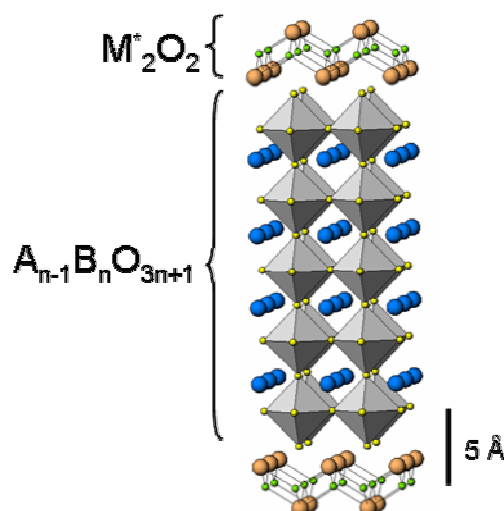


Figura 1.4. Estructura idealizada de una fase Aurivillius con $n = 5$.

Otra de las características importantes es el valor de n , que determina la longitud de la capa $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$. Su valor oscila entre 1 e infinito; cuando n es infinito se obtiene una perovskita tridimensional²⁸. Se ha comprobado que en las fases tipo Aurivillius, los límites aceptables para el factor de tolerancia de Goldschmidt (t) son tanto más estrechos cuanto mayor es n , es decir, la fase es más difícil de obtener cuanto más grande sea el tamaño de la capa perovskita^{19,29}. Según lo encontrado hasta el momento en la bibliografía, el valor de t para obtener una fase Aurivillius con $n = 2$ debería oscilar entre 0.81 y 0.93, en el caso de $n = 4$ entre 0.85 y 0.89 y de $n = 5$ entre 0.86 y 0.87^{16,29}. La preparación de fases con n altos ordenadas es difícil, por lo que en muchos casos se obtienen intercrecimientos³⁰⁻³³.

1.2.2. Sustituciones isomórficas en las fases tipo Aurivillius

De los muchos factores que hay que tener en cuenta para realizar sustituciones isomórficas en la subred catiónica de alguna de las capas de las estructuras tipo Aurivillius destacan: el tamaño, el estado de oxidación y la configuración electrónica de los cationes sustituyentes y sustituidos.

La disposición atómica de los cationes de la capa pseudo-perovskita se ve influenciada por la capa $[M^*O_2]$. Los diferentes bloques se acoplan de tal forma que se produce una repulsión electrostática entre el par libre, asociado al catión M^* de la capa $[M^*O_2]$ y los oxígenos terminales de la capa pseudo-perovskita, hacia los que está dirigido, produciendo

distorsiones tanto en el entorno de coordinación del catión A, como en los octaedros BO_6 ³⁴⁻³⁸. De ahí, las precauciones a tomar a la hora de diseñar, obtener y caracterizar estas fases, ya que los desplazamientos, giros y cualquier tipo de modificación estructural, influyen directamente en las propiedades de estos materiales³⁹⁻⁴⁶.

En la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$, en principio, sólo podría alojarse un catión con las características del Bi(III) con objeto de mantener la estabilidad de la estructura. En los últimos años han aparecido estudios en los que se describe la sustitución, total o parcial, del Bi(III) de la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ por cationes con una configuración electrónica parecida, como Pb(II), Sb(III) o Te(IV)⁴⁷⁻⁵⁰, o por cationes con radios iónicos similares como La(III)⁵¹, sin que se destruya la estructura. En la capa pseudo-perovskita, el catión A tiene un número de coordinación 12, con lo que esta posición siempre ha de estar ocupada por un catión voluminoso; en cambio, el catión que sustituya en la posición B ha de ser más pequeño, pues posee un índice de coordinación 6.

Por otro lado, existen cationes que por sus características no se podría deducir a priori en cuál de las dos capas es más probable que se sitúen, tal es el caso del Bi(III) o el La(III)^{16,52,53}. Lo ideal es hacer sustituciones de cationes isovalentes, y a ser posible con tamaños similares, pero no siempre es posible, y en tal caso, tanto la posición en la estructura como la compensación de cargas son factores importantes a tener en cuenta.

1.3. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas en cerámicas tipo Aurivillius

Las fases tipo Aurivillius tienen interés porque generalmente son materiales ferro-piezoeléctricos, libres de plomo y con aplicaciones a altas temperaturas⁵⁴⁻⁵⁶. Estos óxidos poseen temperaturas de transición ferro-paraeléctrica de 500 °C o superiores⁵⁷, y pueden ser empleados en forma de láminas delgadas⁵⁸⁻⁶⁰ y de cerámicas^{61,62}. Esta Memoria se refiere al campo de las cerámicas⁶³.

1.3.1. Conceptos de ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que con una estructura cristalina no centrosimétrica, presentan una polarización efectiva espontánea, cuyo sentido se puede invertir con un campo eléctrico.

El origen de la polaridad (P) de los ferroeléctricos reside en su estructura cristalina, de forma que los centros de carga positiva y negativa no son coincidentes, por la disposición de los iones en la misma⁶⁴.

Una de las características importantes de los materiales ferroeléctricos es la existencia de dominios ferroeléctricos, regiones del cristal en cada una de las cuales los momentos dipolares tienen un mismo sentido, pero en los dominios vecinos los vectores P tienen el sentido opuesto. Esto es consecuencia de la aparición de carga en la superficie por la existencia de la polarización espontánea, que provoca una energía electrostática. Los dominios de 180° aparecen para disminuir este término. Además, la presencia de tensiones en la red, debidas a las deformaciones producidas en la estructura al pasar del estado paraeléctrico a ferroeléctrico, da lugar a la aparición de dominios de ángulos distintos a 180° . Los dominios están separados por las llamadas paredes de dominio.

Las cerámicas, objeto de estudio en este trabajo, son materiales policristalinos obtenidos tras un tratamiento térmico de sinterización de polvo. Están formados por monocristales orientados al azar y separados por bordes de grano. Cada grano puede llegar a ser un monodominio, pero normalmente presentan en su interior una estructura de dominios⁵⁴. Mediante la aplicación de un campo eléctrico se induce una polarización a través del movimiento de las paredes de dominio⁶⁵. En la Figura 1.5 se muestra la situación antes y después de polarizar la cerámica.

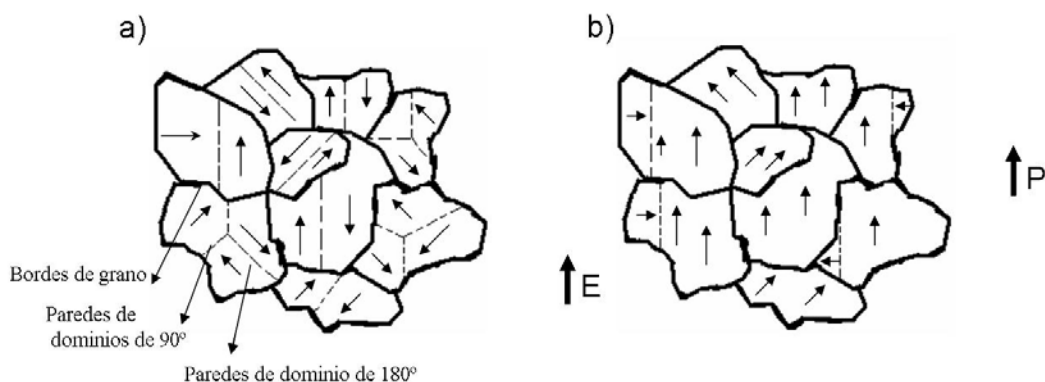


Figura 1.5. Estructura de dominios en una cerámica ferroeléctrica a) antes y b) después de polarizarla.

Las propiedades de conmutación de la polarización vienen descritas por el ciclo de histéresis ferroeléctrico, en el que se muestra la dependencia de la polarización respecto a un

campo eléctrico externo aplicado (Figura 1.6)⁶⁶. El valor máximo posible alcanzado en presencia del campo externo es el de la polarización de saturación (P_s). El material ferroeléctrico mantiene una fracción de la polarización inducida al eliminar el campo eléctrico, y aplicando otro en el sentido opuesto al inicial se invierte el sentido del vector de polarización, lo que se denomina conmutación. La polarización a campo cero es la llamada polarización remanente (P_r), y el campo necesario para conmutar la polarización es el llamado campo coercitivo (E_c).

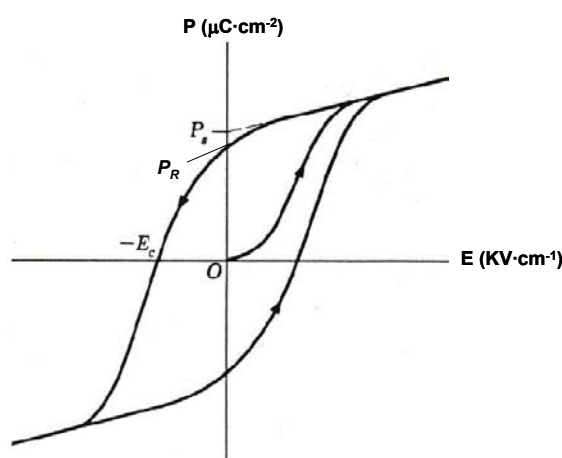


Figura 1.6. Ciclo de histéresis ferroeléctrico.

Existe una temperatura por encima de la cual el material pierde sus características ferroeléctricas, es decir, ya no presenta polarización espontánea, es lo que se denomina temperatura de Curie. A esta temperatura el material sufre una transición de fase estructural. Por encima de la temperatura de Curie el vector de polarización es nulo, y la fase ferroeléctrica se transforma en paraeléctrica.

La permitividad dieléctrica (ϵ) mide la capacidad de polarización de un medio en presencia de un campo externo. Por encima de la temperatura de transición ferro-paraeléctrica, la permitividad dieléctrica, sigue la siguiente expresión:

$$\epsilon/\epsilon_0 = C / (T - T_c)$$

donde ϵ_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$), C la constante de Curie, y T_c la temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$). La polarización y, por lo tanto, la permitividad dieléctrica, presentan una variación característica de la transición de fase (Figura 1.7).

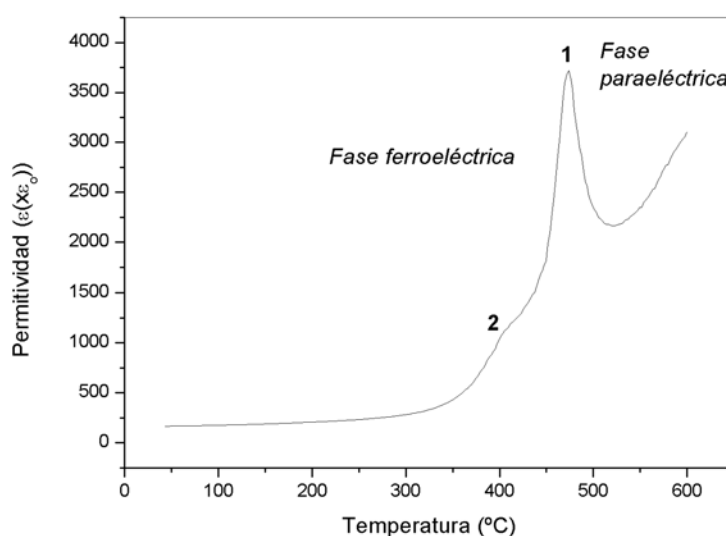


Figura 1.7. Dependencia típica de la permitividad con la temperatura de un material ferroeléctrico a través de la transición de fase ferro-paraeléctrica.

Al variar la temperatura, además de la transición, pueden tener lugar otros procesos que también se reflejan en la polarización. En la Figura 1.7 se muestra un máximo en la permitividad (1) que corresponde con la transformación de la fase ferroeléctrica, fase polar de menor simetría, a la paraeléctrica, fase apolar de mayor simetría. Además, se observa otro máximo (2) que normalmente se define como pico de relajación, y se debe a movimientos de iones, de cargas espaciales, migración de vacantes, relajación de dipolos, movimientos de las paredes de dominio, etc. La permitividad del material viene afectada por otros factores, entre otros, la porosidad de la muestra, posibles fases secundarias, heterogeneidades, defectos, el tamaño de grano, la conductividad del material, etc.⁶⁷⁻⁷¹.

1.3.2. Conceptos de piezoelectricidad

El concepto de ferroelectricidad está estrechamente relacionado con el de piezoelectricidad, pues todo ferroeléctrico es piezoelectrico. Una material es piezoelectrico si posee un eje polar y desarrolla una respuesta eléctrica proporcional al estímulo mecánico aplicado^{65,72}. Un material piezoelectrico manifiesta una variación en el vector de polarización al aplicarle una tensión mecánica externa (efecto piezoelectrico *directo*). O a la inversa, el material manifiesta una deformación al aplicarle un campo eléctrico externo (efecto piezoelectrico *inverso*).

De todos los efectos que tienen lugar, el parámetro utilizado para caracterizar los materiales piezoeléctricos estudiados en esta Memoria, es el coeficiente piezoeléctrico d_{33} . Al aplicar un campo eléctrico en la dirección de la polarización, el coeficiente d_{33} indica la deformación que se manifiesta a lo largo de la dirección del campo aplicado.

1.3.3. Cerámicas con estructura tipo Aurivillius

Las cerámicas ferroeléctricas empleadas habitualmente son los óxidos compuestos por circonio-titanio-plomo ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ o PZT), que se utilizan en numerosos dispositivos piezoeléctricos, al no presentar problemas en la sinterización, poseer un amplio rango de composiciones y ser fácilmente polarizables. Uno de sus inconvenientes es la baja temperatura de transición ferro-paraeléctrica ($T_c \approx 330^\circ\text{C}$) que limita su uso a temperaturas altas; aunque su mayor desventaja es el contenido de Pb en su composición^{63,73}. El óxido de plomo es un compuesto tóxico, que se evapora durante la síntesis y el procesado de las cerámicas, y puede contaminar el medio ambiente durante mucho tiempo. El Pb puede llegar a acumularse en el organismo, creando problemas en el sistema respiratorio y nervioso, razón por la cual se tiende a preparar nuevos materiales que eliminen o reduzcan el plomo de su composición⁷⁴. Unos buenos candidatos para sustituir a los PZT son las fases tipo Aurivillius que, como se ha mencionado antes, son materiales libres de plomo que poseen buenas propiedades ferroeléctricas a alta temperatura⁷⁵.

La mesoestructura de la cerámica tiene una fuerte influencia en las propiedades del material y ésta viene determinada durante el proceso de sinterización, en el que tiene lugar la difusión de masa, el crecimiento de grano, etc. La mesoestructura de la cerámica corresponde a una escala intermedia en el estudio del material, entre la escala atómica o microestructural y la escala macroscópica del material una vez conformado⁷⁶. En ocasiones en este proceso se pueden producir defectos (que pueden manifestarse en forma de vacantes) en el material. En la literatura se encuentran discusiones sobre a cuál de las dos capas de la estructura Aurivillius se incorporan los defectos con más facilidad sin destruir la estructura⁷¹⁻⁷⁸.

La estructura en capas tipo Aurivillius, $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, muestra una alta anisotropía en las propiedades. En general, las estructuras de las fases Aurivillius se describen en su fase ferroeléctrica como ortorrómbicas cristalizando en el grupo espacial $A2_1am$ cuando n es par y en el $B2ab$ cuando n es impar; y al alcanzar una temperatura superior a su punto de

Curie aumentan en simetría y se transforman en las fases paraeléctricas, que son tetragonales^{21,37}.

La capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ es prácticamente aislante, y se la considera paraeléctrica⁷⁹. Una de sus principales características es que por sí misma es capaz de soportar la variación de las cargas espaciales que se crean en toda la estructura, por eso se la denomina capa *autorreguladora*^{53,80-83}. Esta capa de la estructura no contribuye por sí misma a la polarización del material, pero es la causante de la distorsión en los octaedros BO_6 de la capa pseudo-perovskita, que a su vez es un efecto clave en la polarización del material^{23,84}. En el caso de las cerámicas tipo Aurivillius con intercrecimientos (distintos valores de n) las capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ generan distorsiones diferentes en las capas pseudo-perovskita, pudiendo incluso diferenciarse los cationes en distintas posiciones A, dentro de la misma capa⁴³.

En la capa pseudo-perovskita, los octaedros sufren una distorsión en forma de zig-zag, con lo que el catión B se desplaza y además la cavidad cubo-octaédrica de la perovskita pierde simetría, y así también se produce el desplazamiento del catión A^{19,79,85}. Hay trabajos que sugieren que la causa principal de la polarización espontánea es el desplazamiento del catión A en el bloque de la capa pseudo-perovskita a lo largo de la dirección a ²³. Otros autores proponen que el origen de la polarización tiene lugar en la distorsión en la cadena de los octaedros O-B-O⁵⁸. En cualquier caso, la polarización espontánea es el resultado de varios mecanismos de desplazamiento. La suma de estos efectos da lugar a la polarización del material, que se origina a lo largo del plano ab de la capa $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$; el efecto piezoeléctrico es también mayor en este plano⁸⁶. A lo largo del eje c la polarización es nula o casi nula^{46,73}.

En el caso concreto de las cerámicas pertenecientes a la familia Aurivillius, los granos adoptan un aspecto de plaquetas, donde la dimensión menor corresponde al eje cristalográfico c , por lo que la polarización se manifiesta mayoritariamente a lo largo de la dirección del plano de las placas (plano cristalográfico ab). Distinguiendo entre materiales con un número par o impar de octaedros BO_6 , hay estudios que proponen que en un monocristal con n par, en la dirección perpendicular a las capas de bismuto (el eje c) no existe polarización espontánea, mientras que sí se ha observado en dicho eje un grado pequeño de polarización en monocristales con n impar^{79,87,88}.

El tamaño de partícula es otro factor a tener en cuenta, pues existe uno mínimo por debajo del cual, se cree que las propiedades eléctricas dejan de manifestarse⁷⁶. Además, estos materiales presentan conductividad (propiedad que dificulta el proceso de polarización de las

cerámicas), que al igual que la polarización, en estos materiales es de carácter anisótropo. Se observa que la conductividad a lo largo del eje $a(-b)$ es de un orden de magnitud mayor que en el eje c , pues la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, por su carácter aislante, actúa como una barrera contra el transporte de cargas, así que es a lo largo de la capa pseudo-perovskita donde se da el fenómeno en mayor medida⁸⁹; en todos los casos, aumenta con la temperatura lo que plantea serios problemas a la hora de las aplicaciones a altas temperaturas^{73,90}.

1.3.3.1. Influencia de las sustituciones en las propiedades eléctricas

Además de la conductividad, uno de los mayores problemas de estos materiales es la fatiga ferroeléctrica (el vector de polarización deja de conmutar)⁹¹. Aunque existen muchas discusiones sobre el origen de la fatiga, parece que viene influida por las vacantes de oxígeno que se encuentran en ambas capas⁶⁹ y la estabilidad relativa de los bloques^{81,92}. En general, las sustituciones catiónicas en la estructura tipo Aurivillius es una buena estrategia para mejorar sus propiedades eléctricas.

Por una parte, se sabe que la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ es difícilmente modificable dadas las características del catión Bi(III) . Sin embargo, en la literatura se encuentran estudios sobre estos materiales, donde el Bi(III) ha sido sustituido parcialmente por cationes que poseen un par de electrones no compartido (como el Pb(IV)) o cationes sin pares libres (como el La(III))^{14,15,47-49,93-95}.

Por otro lado, en la capa pseudo-perovskita los desplazamientos en el interior de la cavidad cubooctédrica del catión en la posición A aumentan si se dopa esta posición con cationes de menor tamaño. En el caso de las sustituciones en las posiciones B, las distorsiones del octaedro BO_6 disminuyen con el tamaño del catión sustituyente^{14,16,46}. Además de los tamaños de los cationes sustituidos y sustituyentes en la posición B, también hay que tener en cuenta el carácter dador o aceptor de los cationes para mantener la electroneutralidad de la red⁹⁶. Por ejemplo, en la fase $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ el catión en posición B es Ti(IV) , y si la fase se dopa con un catión dador de carga positiva como el Nb(V) la temperatura de transición ferro-paraeléctrica disminuye ligeramente, en cambio, con un catión aceptor como el Fe(III) , la T_c aumenta⁹⁷. Otro ejemplo es el caso del material $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, donde al dopar la posición B (Ti(IV)) de la capa pseudo-perovskita con Nb(V) se reduce la conductividad, lo que facilita la polarización del material, $\text{Bi}_4(\text{Ti, Nb})_3\text{O}_{12}$ sin que la temperatura de transición sufra una reducción importante⁷⁰.

Otro factor influyente es la electronegatividad del catión B, porque cuanto mayor sea, mayor será la distorsión del octaedro, lo que aumenta la temperatura de transición⁴⁸.

Otra estrategia frecuente para influir en las propiedades de estas fases consiste en añadir capas de octaedros (n) a la capa pseudo-perovskita⁵⁵. En aquellas estructuras con n pequeño, el cation B es el mayor contribuyente al vector de polarización espontánea, debido a la cercanía de todos los octaedros BO_6 a la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$. En cambio, cuando n es grande, el efecto del catión A es el dominante, aunque en cualquier caso ambos son efectos complementarios^{85,98}.

1.3.4. Aplicaciones

Los materiales ferro-piezoeléctricos se utilizan como actuadores, sensores, osciladores o transductores, en un gran número de dispositivos, a alta temperatura. Algunas de las aplicaciones requieren el uso de los materiales a altas temperaturas, lo que limita el uso de muchos de ellos. Las aplicaciones de alta temperatura abarcan los materiales que presentan propiedades piezoeléctricas por encima de 200-300 °C. El comportamiento de un material puede cambiar con la temperatura, con lo que ha de ser un material estable químicamente, que mantenga sus características al aumentar la temperatura⁷⁵.

El cuarzo (SiO_2) en forma de monocristal, es el material piezoeléctrico más conocido y utilizado. Las propiedades que presenta son casi independientes de la temperatura hasta los 573 °C, donde se produce la transición de fase (de una fase trigonal a una hexagonal). El material muestra una baja conductividad, sin embargo, entre sus desventajas se encuentra su bajo coeficiente piezoeléctrico⁹⁹. Por tanto, es necesario buscar nuevos materiales, pero sin olvidar que puesto que la obtención de un monocristal es siempre complicada, una alternativa es el uso de cerámicas.

Las cerámicas con estructura tipo Aurivillius son interesantes en el campo de piezoeléctricos a alta temperatura. Se requiere una cerámica piezoeléctrica que mantenga sus propiedades a la temperatura de trabajo y, por tanto, presente la transición ferro-paraeléctrica (T_c) en el rango de la temperatura de trabajo.

La aplicación más común de cerámicas tipo Aurivillius es en ensayos no destructivos, por ejemplo como sensores. Alguno de estos óxidos es comercial, como el $\text{Bi}_{4,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, donde n es igual a 4 y su elevada temperatura de transición ($T_c = 600$ °C) hace que pueda emplearse como piezoeléctrico de alta temperatura⁶¹. Las cerámicas de $\text{Bi}_{4,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ se

utilizan como acelerómetros, y miden la vibración de máquinas que trabajan a alta temperatura e informan de las posibles variaciones en su entorno físico.

En la última década, las fases tipo Aurivillius están siendo estudiadas en su uso como materiales en forma de lámina delgada. Una de las ventajas de estos materiales es la poca fatiga ferroeléctrica que presentan para su utilización en memorias ferroeléctricas no volátiles (NVFERAMs). El capacitor Pt/BiSr₂Ta₂O₉/Pt se está considerando para sustituir al Pt/PZT/Pt comúnmente empleado^{100,101}. Otro ejemplo, es el desarrollo de las láminas delgadas basadas en Bi₄Ti₃O₁₂, que al doparlas con La(III) reducen fuertemente la fatiga ferroeléctrica¹⁰² manteniendo la polarización espontánea característica que presentan¹⁰³.

1.4. Métodos de síntesis

El método habitual para sintetizar los óxidos tipo Aurivillius es la reacción en estado sólido. El método convencional de estado sólido consiste en calentar los reactivos iniciales a altas temperaturas y largos tiempos de reacción, durante varias etapas sucesivas. Se trata de un método sencillo, en el que los reactivos empleados son baratos y el mecanismo de reacción es conocido, lo que facilita la síntesis, así como el estudio de los diferentes factores que influyen en ella. Sin embargo, las condiciones a las que los reactivos se someten son drásticas y provocan distintos problemas: defectos en la estequiometría en el compuesto final, por descomposición del compuesto debido a las altas temperaturas empleadas; aparición de fases secundarias; crecimiento de partícula incontrolado; heterogeneidades, etc. En consecuencia, es necesario emplear otro método de síntesis que evite las elevadas temperaturas y los largos tiempos de reacción, y que nos permita controlar el tamaño de partícula, para favorecer el procesamiento posterior de la cerámica, así como sus características texturales y propiedades eléctricas.

Algunos de los métodos alternativos aplicados a perovskitas tipo Aurivillius que solucionan éstos problemas son: reacción sol-gel^{104,105}, coprecipitación^{106,107}, metátesis¹⁰⁸, síntesis hidrotermal⁶⁹ y altas presiones¹⁰⁹. La gran ventaja de estas técnicas es la reducción de la temperatura de síntesis. Por el contrario, los reactivos empleados suelen ser caros, de difícil manipulación y en ocasiones, no comerciales, lo que aumenta el número de etapas, complicando la síntesis. Además, en algunos casos, los equipos son de mantenimiento y coste elevado. Una alternativa interesante es el método de la activación mecanoquímica o mecanoactivación^{110,111}.

1.4.1. Método de la activación mecanoquímica

El método de la activación mecanoquímica se podría definir como una vía de síntesis que consiste en suministrar energía mecánica a los reactivos de partida, mediante una molienda, para obtener partículas muy reactivas y de tamaño pequeño¹¹², generalmente nanométrico.

A finales del siglo XIX, M. Carey Lea, pionero de la mecanoquímica, investigó el efecto de la acción mecánica en la descomposición de haluros de plata¹¹³. Simultáneamente, en 1891, F. W. Ostwald introdujo el término de *mecanoquímica* en el campo de la físico-química, junto con el de “pequeñas partículas más reactivas”¹¹⁴. Posteriores investigadores fueron desarrollando el estudio de esta técnica. Así, Tamman (1929) observó el efecto del tratamiento mecánico sobre metales, donde el sólido acumulaba energía, y Fink y, más adelante, Borden y Tabor investigaron sobre el efecto de la fricción y abrasión en las reacciones de oxidación de metales para dar distintas composiciones. Huttig (1943) amplió el término *mecanoquímica* añadiendo estudios sobre la liberación de enlaces en la red con la formación de nuevas sustancias; ese mismo año, Smekal definió la palabra *mecanoactivación* como procesos en los que la capacidad de reacción del material aumenta sin que el éste sufra cambios. Peters (1962) añadió a la definición de *mecanoquímica* la experiencia de que la transformación debida a la energía mecánica acumulada en la muestra, influía en las reacciones químicas. Hacia 1975 Benjamin observó pequeñas partículas dispersas por los metales como resultado del efecto de la molienda¹¹⁵. Finalmente, en 1984, Heinicke definió *mecanoquímica* como *una rama de la química que trata de las transformaciones químicas y físico-químicas de las sustancias en todos sus estados de agregación provocadas por el efecto de la energía mecánica*¹¹⁶, definición actualmente aceptada^{117,118}.

1.4.1.1. Concepto de la activación mecanoquímica

El método de la activación mecanoquímica es una técnica novedosa, sencilla, barata, ecológica y de interés tecnológico. Actualmente, los materiales preparados de esta manera son muy variados y además pueden encontrarse en distintos estados. Dentro del sistema sólido-sólido, la mecanoquímica es empleada en la producción de catalizadores, cerámicas funcionales, en la metalurgia, etc.^{117,119,120}. El método consiste tan solo en someter a los reactivos iniciales a un tratamiento mecánico¹²¹⁻¹²⁴.

Generalmente, la acción mecánica en un sólido puede ser representada como una combinación de presión y cizalla, de forma que en función del tipo de mecanismo empleado en el mortero, predominará una de ellas. Los estudios de mecanoquímica tienen en cuenta los siguientes factores:¹²⁵

- la alternancia regular entre el proceso de la acción mecánica y el tiempo de espera durante la activación del material,
- y el que el tratamiento mecánico aplicado no es transmitido a todo el volumen del sólido; en todo momento, existe una fracción del mismo que no sufre acción alguna.

El objetivo es acumular energía en forma de defectos, u otras modificaciones en el sólido, que disminuyan la energía de activación, para facilitar las posteriores transformaciones químicas^{126,127}. Tras el tratamiento mecánico, la reactividad del sólido aumenta¹²⁸. Los cálculos teóricos de energía de ciertas reacciones por estado sólido estudiadas no coinciden con los de los sólidos mecanoactivados, por lo tanto, se concluye que la activación mecanoquímica acelera el proceso de difusión en las fases sólidas y con ello las reacciones químicas^{122,129}, hechos corroborados experimentalmente^{111,130-133}.

Durante la activación mecanoquímica se dan desórdenes estructurales, composicionales, y morfológicos¹³⁴. La acción mecánica destruye gradualmente la estructura de los reactivos iniciales, y el tamaño de partícula disminuye, a la vez que la superficie específica aumenta. Simultáneamente, tiene lugar la formación de defectos en la estructura, en forma de vacantes en la red, dislocaciones, difusión de cargas etc., es decir, el equilibrio termodinámico se ve afectado. En el tratamiento mecánico, gran parte de la energía acumulada se libera en forma de calor, y existen ciertas zonas de la muestra donde la temperatura alcanza valores altos. Esto ocurre en áreas pequeñas y durante tiempos cortos (10^{-3} - 10^{-5} cm² y 10^{-4} s); además, esta liberación de calor va acompañada por un aumento de presión (15000 bar)¹²⁵.

El proceso está marcado por un tamaño de partícula límite^{122,135}, por debajo del cual no puede disminuir más y la energía mecánica transmitida ha de almacenarse en la muestra. Las tensiones provocadas se acumulan en el sólido, pero en muchos casos no pueden ser soportadas. Este fenómeno da lugar a un proceso de relajación^{125,134,136-138} y puede desarrollarse de diversas maneras:

- 1) La energía acumulada en el sistema se convierte en energía térmica y se redistribuye por todo el material. Este exceso de energía es suficiente para romper los enlaces, presentando un estado de no-equilibrio.
- 2) El tamaño de partícula puede llegar a disminuir hasta que la muestra sea amorfa, estado en el que el sólido puede seguir acumulando energía.
- 3) Las tensiones pueden provocar una redistribución de cargas, cationes, enlaces, etc. Lo que en ocasiones da lugar a la formación de fases metaestables, que pueden ser nuevos materiales (no hay que olvidar que el estado de la muestra es diferente al convencional).
- 4) Puede ocurrir que el tamaño de partícula llegue a ser tan pequeño que las estructuras iniciales se destruyan y la energía acumulada dé lugar a una reacción química. En este caso, cuando se produce la síntesis de una fase, hablamos de *mecanosíntesis*^{132,139,140}.

Si la muestra activada libera tensiones como en los procesos 1 y 2, el tamaño de partícula disminuirá hasta un tamaño mínimo y la superficie específica aumentará (Figura 1.8a); si lo hace como en los procesos 3 y 4, el tamaño de partícula disminuirá hasta que empiece a formarse la fase metaestable o el producto final, por lo que en ese mismo punto, la superficie específica disminuirá (Figura 1.8b).

Como se ha visto, hay materiales que disminuyen el tamaño de partícula, otros que se amorfizan, o que forman fases metaestables nuevas, o el producto final; y que se dé uno u otro fenómeno depende de las características de los reactivos y de los productos finales, con lo que es muy difícil deducir qué es lo que va a suceder de antemano¹⁴¹. Además, el resultado en los productos obtenidos por el método de la mecanoquímica y por reacción de estado sólido no son siempre iguales, pues en el primero estabiliza fases en situación de no-equilibrio y tiene tendencia a estabilizar las fases más simétricas, que normalmente se obtienen a altas temperaturas por el método convencional¹²⁴.

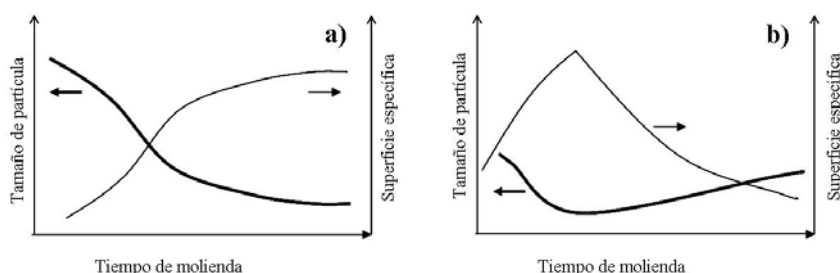


Figura 1.8. Evolución del tamaño de partícula junto con la de la superficie específica, a) referida a los casos 1 y 2, y b) a 3 y 4.

En la literatura se distingue entre *mecanoquímica* y *activación mecánica*¹¹⁷. El primer término se refiere a la utilización de la energía mecánica para inducir una reacción durante el tratamiento mecánico; mientras que para el segundo la energía mecánica se emplea en aumentar la reactividad del sólido y facilitar los procesos posteriores. Se podría decir que los dos son procesos químicos desde el punto de vista en que la energía mecánica transmitida permite un desplazamiento del equilibrio. Ambos conceptos no se distinguirán en esta Memoria, así, la finalidad del tratamiento mecánico es activar el sólido, es decir, que el precursor sea más reactivo que los productos iniciales, y luego estudiar el resultado y observar su reactividad frente a diferentes tratamientos térmicos posteriores.

1.4.1.2. Factores influyentes

Los procesos de activación mecanoquímica son muy complejos y, además de la naturaleza de los reactivos iniciales, dependen de muchos otros factores, como son¹²⁴:

- *Tipo de molino*. Existe un gran número de molinos en los que se pueden llevar a cabo los tratamientos mecánicos. Los investigadores V. V. Boldyrev y K. Tkáčová¹²² los dividieron en tres grupos:
 - Molinos de colisión. La acción mecánica se produce como resultado del choque de una partícula de polvo acelerada con un chorro de gas, contra una pieza determinada del molino.
 - Molinos basados en la cizalladura. La acción se produce por el desplazamiento, de una superficie que se mueve a través de otra y la sustancia a estudiar queda atrapada entre ambas (como en el caso de los molinos de rodillo).
 - Molinos de bolas. La acción mecánica se produce mediante procesos de presión y cizalladura (como en el caso del mortero vibratorio, el planetario y el Spex). Los equipos constan de un recipiente con una o varias bolas donde los reactivos de partida se “activan”. Este tipo de dispositivos son los empleados en el trabajo recogido en esta Memoria.
- *Materiales del jarro y las bolas*. Los reactivos entran en contacto con las piezas del dispositivo durante el tratamiento mecánico. El producto resultante está influido por el material del que esté constituido el mismo, pues en la molienda el sólido podría contaminarse si se desprendiera parte del material del jarro y las bolas en las colisiones.

Para evitar la contaminación por esta acción, lo más recomendable es emplear materiales de la misma naturaleza que los del polvo, pero a pesar de haber una amplia gama de materiales (acero inoxidable, carburo de wolframio, ágata, cobre, zirconia, etc.) en el caso de la activación de los sólidos inorgánicos muchas veces no es factible.

- *Diámetro de las bolas.* Éste es otro parámetro importante, pues un mayor tamaño de bola implica un suministro mayor de energía en cada impacto; y por otro lado, en los molinos con muchas bolas de tamaño pequeño, el efecto de fricción aumenta. Sin embargo, en ambos casos existe más contacto entre bola y sólido inorgánico, lo que puede favorecer la contaminación.
- *Velocidad de molienda.* Una mayor velocidad en la molienda implica una transferencia mayor de energía al sólido que está siendo activado. También hay que tener en cuenta que a mayor velocidad, mayor calentamiento del sistema, lo que puede influir en el proceso de activación, favoreciendo la difusión en el material. Aunque también la contaminación aumentaría. Hay que buscar la velocidad adecuada para cada material para conseguir la efectividad máxima.
- *Tiempo de molienda.* La etapa de activación no debe prolongarse más de lo necesario, pues superado un cierto tiempo, se produce la contaminación del sólido y la posible formación de fases no deseadas.
- *Relación de masas.* El valor más empleado es 10/1 (masa bolas/masa reactivos) aunque se han realizado trabajos con relaciones de 1/1 a 200/1. Cuanto mayor sea la relación, más colisiones soportará el sólido y menor será el tiempo de molienda necesario. Por el contrario, mayor será la contaminación.
- *Atmósfera de la molienda.* Lo habitual es no controlar la atmósfera, siendo esto una de las grandes ventajas de este método. Algunos molinos están equipados con accesorios que permiten trabajar a atmósfera controlada. Los gases más corrientemente empleados son oxígeno, nitrógeno, argón o en vacío.
- *Temperatura de la molienda.* En la activación mecanoquímica el sólido acumula mucha energía que puede desprenderse en forma de energía térmica. La temperatura en el dispositivo aumenta en función del material y tipo de mortero, así como de la naturaleza del sólido. Un aumento en la temperatura puede favorecer aún más la difusión, el

intercambio de materia y las reacciones químicas. Sin embargo, hay que tener presente la contaminación, antes mencionada.

1.4.1.3. Características del polvo obtenido

Los reactivos iniciales son sometidos a cambios locales de temperatura y presión en la región de contacto. Los movimientos del molino hacen que la superficie de contacto entre el sólido y el dispositivo varíe, provocando una constante renovación de dicho contacto. Los desórdenes del sólido sufridos durante el tratamiento mecánico intensifican la reactividad de éste, lo que repercute en las condiciones de síntesis. El mecanismo de reacción se ve afectado por la acumulación de energía y la posible aparición de fases intermedias. El resultado es un precursor homogéneo y más reactivo que los productos iniciales^{111,128}. Los precursores activados se pueden clasificar en tres grupos:

- Aquellos que no sufren reacción durante la molienda y el tamaño de partícula de los reactivos iniciales disminuye.
- Aquellos que no sufren reacción durante la molienda y muestran una fase amorfa. Durante el tratamiento mecánico, los reactivos iniciales alcanzan un tamaño mínimo a partir del cual ya no se produce más fragmentación. No se produce reacción y la energía continúa acumulándose en forma de defectos.
- Aquellos que sufren reacción durante la molienda y dan lugar a la formación de una fase metaestable o estable (*mecanosíntesis*). Los reactivos iniciales disminuyen el tamaño de partícula durante el tratamiento mecánico. La energía acumulada es tal, que el sólido reacciona. En el caso de que se trate de un compuesto polimórfico, el tratamiento mecánico tiende a estabilizar la fase más simétrica¹²⁴. Aunque haya tenido lugar un crecimiento de partícula durante la reacción, el tamaño de partícula de la fase formada suele ser nanométrico¹³².

En todas las situaciones, es necesario someter al precursor a un tratamiento térmico para que se dé la reacción o para que el tamaño de partícula crezca. El sólido es muy reactivo y la temperatura y el tiempo de reacción van a ser inferiores a los que se emplean por el método de la reacción en estado sólido¹²⁵. El mecanismo de reacción dependerá de los factores a los que se ha hecho referencia anteriormente y que influyen en el resultado del tratamiento mecánico, y puede ser diferente al observado en el método convencional.

1.5. Características de las cerámicas Aurivillius preparadas a partir de polvo mecanoactivado

Los precursores habituales para preparar cerámicas se obtienen por reacción en estado sólido, donde una vez conseguida la fase deseada, se conforma y sinteriza. Las temperaturas necesarias para una sinterización convencional son elevadas, pues es durante este proceso cuando tiene lugar la consolidación del material y el crecimiento de grano. El crecimiento, la forma y la distribución de grano son unos de los factores responsables de la densidad de la cerámica. Los materiales suelen presentar heterogeneidades, fases secundarias, crecimiento de grano incontrolado y falta de estequiometría, que con el uso de precursores obtenidos por activación mecanoquímica se consiguen controlar.

En el caso de cerámicas preparadas con polvos mecanoactivados, el precursor es homogéneo y presenta un tamaño de partícula muy pequeño. Los precursores activados son conformados y su pequeño tamaño de partícula ayuda a aumentar el grado de empaquetamiento de las partículas en el prensado y posterior sinterizado, reduciendo la porosidad de la cerámica. Además, la alta reactividad del precursor facilita el transporte de masa, aumentando la densificación y la homogeneidad de la cerámica. Una de las características de las cerámicas obtenidas a partir de polvo mecanoactivado es la distribución al azar del grano, así como su menor tamaño, lo que mejora las propiedades eléctricas del material¹⁴²⁻¹⁴⁷. En las cerámicas tipo Aurivillius, donde el aspecto del grano es laminar, tras la sinterización se consigue un crecimiento de grano aleatorio; son cerámicas no texturadas en las que sus propiedades se manifiestan por igual en todas sus direcciones⁵⁴.

1.6. Motivación del trabajo

Restriction on Hazardous Substances (RoHS) es una directiva de la Unión Europea, que junto con la dirección del Waste Electrical Electronic Equipment (WEEE) concluyó que el uso de sustancias peligrosas, como Pb, Cd, Hg y Cr, en aparatos eléctricos quedaría prohibido a partir del 1 de julio de 2006¹⁴⁸. En vista de esta situación, hay una fuerte demanda de cerámicas ferroeléctricas y piezoeléctricas que no contaminen el medioambiente, es decir, libres de plomo, con propiedades eléctricas comparables a los materiales basados en plomo actualmente utilizados.

Atendiendo a la falta de materiales ferro-piezoeléctricos libres de plomo, para aplicaciones a alta temperatura, se investigan los materiales con estructura tipo Aurivillius. El óxido $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ es considerado como el prototipo de esta familia de materiales, por lo que existen numerosos estudios acerca de su estructura y propiedades.^{39,149} Este óxido es muy estable y presenta una estructura monoclinica que corresponde al grupo puntual m , lo que es una excepción dentro de la familia^{36,150}. En esta fase $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$, los cationes M^* y A son Bi(III) , el catión B es Ti(IV) y el número de octaedros de la capa pseudo-perovskita (n) es igual a 3. La temperatura de transición ferro-paraeléctrica es de $675\text{ }^\circ\text{C}$ ⁸⁷ y posee una polarización espontánea de aproximadamente $50\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ¹⁵⁰. En el campo de las cerámicas, un material de estas características es considerado bueno para su uso como piezoeléctrico en aplicaciones de alta temperatura. Sin embargo, posee un campo coercitivo elevado, y es difícil de polarizar a temperatura ambiente debido a la elevada conductividad que presenta¹⁵⁰, lo que lo descarta como material piezoeléctrico utilizable. Las propiedades físicas de interés que presenta el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pueden variar al modificar su estructura cristalina, composición química o incluso el método de síntesis empleado, y las características del óxido animan a la búsqueda de nuevas composiciones, siempre basadas en él.

Como ya se ha dicho anteriormente, una buena estrategia para modificar la estructura cristalina y, por tanto las propiedades de esta fase, consiste en añadir capas de octaedros a la capa pseudo-perovskita. Existen pocos estudios exhaustivos de la síntesis y caracterización de fases tipo Aurivillius con n altos ($n > 3$), por lo que éste es un buen punto de partida. Se sabe que estas fases son difíciles de preparar por reacción de estado sólido, con lo que se empleará un método de síntesis alternativo: la activación mecanoquímica.

Teniendo en cuenta lo anterior, un factor relevante en el comportamiento eléctrico de estas fases es el valor de n ; esta Memoria comienza con un estudio centrado en la influencia de éste. En el *Capítulo 3* se describe la síntesis y caracterización de las fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$), $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($n = 4$), $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($n = 5$) y $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ ($n = 6$). Los métodos empleados son varios y en el caso de la ruta de activación mecanoquímica se utilizan diferentes reactivos iniciales, tratamientos mecánicos y térmicos, con objeto de analizar la influencia de los distintos factores tanto en la síntesis y procesamiento de los materiales, como en las propiedades eléctricas de las cerámicas (*Capítulo 4*).

Otro camino interesante es la sustitución de cationes en las distintas capas. Los cationes se eligen teniendo en cuenta el radio iónico, el estado de oxidación, la configuración electrónica

y el entorno de coordinación habitual. El Te(IV) presenta un par de electrones libre $5s^2$, por lo que sería un buen candidato para sustituir al catión Bi(III) ($6s^2$) en la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Capítulo 5). Por otro lado, el Hf(IV) es el elemento de transición escogido para sustituir al catión Ti(IV) en la capa pseudo-perovskita de los óxidos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ (Capítulo 6).

La influencia en las propiedades ferro-piezoeléctricas de cerámicas tipo Aurivillius dopadas con tierras raras es importante, por pequeño que sea el grado de sustitución. Precisamente, son los lantánidos (situados en la Tabla Periódica justo antes que el hafnio) los cationes elegidos para sustituir al Bi(III) de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ (fase estable y fácil de preparar por el método de la activación mecanoquímica). El estudio ha de ser minucioso, pues las características de estos elementos no nos permiten determinar a priori cual de los cationes Bi(III) va a ser sustituido, si el de la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ o el del bloque pseudo-perovskita (Capítulo 7).

1.7. Objetivos específicos del trabajo

- Síntesis y caracterización de las fases tipo Aurivillius con $n \geq 3$ por reacción en estado sólido y activación mecanoquímica. Comparación de ambos métodos.
- Estudio de la influencia de diversos factores en la síntesis por el método de la activación mecanoquímica: tipo de mortero, tiempo de molienda y tipos de reactivos. Repercusión en el procesado de cerámicas y en sus propiedades eléctricas.
- Estudio de la influencia del valor n .
- Estudio del carácter inalterable de la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$. Sustitución del catión Bi(III) por M^* .
- Estudio de la estabilidad de la capa pseudo-perovskita. Sustitución del catión B.
- Estudio de las características del catión Bi(III) (situado en ambas capas) de las fases tipo Aurivillius mediante el dopado con tierras raras en el óxido $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. Averiguar el grado de máximo de dopado de las diferentes soluciones sólidas.

2. Procedimiento experimental

- 2.1. Síntesis de las fases tipo Aurivillius
- 2.2. Procesado de cerámicas
- 2.3. Caracterización de las fases pulverulentas
- 2.4. Caracterización de las cerámicas

Las fases tipo Aurivillius se sintetizan mediante los métodos de reacción en estado sólido tradicional y de activación mecanoquímica. Tanto los productos, intermedios como los finales se caracterizan por diferentes técnicas, entre las que destaca la difracción de rayos X (DRX). En cuanto al estudio de sus propiedades eléctricas, se preparan cerámicas, a partir de las fases ya formadas o de los precursores activados mecánicamente, y finalmente se caracterizan y comparan.

2.1 Síntesis de las fases tipo Aurivillius

En los dos métodos de síntesis empleados, los reactivos iniciales se calculan en proporciones estequiométricas para obtener 3 g de muestra.

2.1.1. Método cerámico

Los reactivos iniciales se mezclan manualmente en un mortero de ágata y el polvo homogeneizado se somete a un tratamiento térmico de 12 horas a alta temperatura. El sólido obtenido se caracteriza por DRX y, en función del resultado, se determina si la reacción ha terminado o requiere otro tratamiento térmico a mayor temperatura. Generalmente, se necesitan varios tratamientos térmicos sucesivos, a temperaturas crecientes. Los datos concretos para cada síntesis se especifican en los apartados correspondientes de la Memoria.

2.1.2. Método de la activación mecanoquímica

Los dispositivos empleados son molinos de bolas, uno vibratorio (MV, Fritsch Pulverizette 0, de acero) y un planetario (MP, Fritsch Pulverizette 6, de acero).

El mortero vibratorio consta de un recipiente de 225 ml con una única bola de 5 cm de diámetro (Figura 2.1a) y el planetario tiene 100 ml de capacidad, utilizándose cinco bolas de 2 cm de diámetro (Figura 2.1b). En el mortero planetario la velocidad de giro es 200 rpm, y se programan ciclos que alternan 30 minutos de molienda con 10 de pausa, para evitar el sobrecalentamiento del dispositivo.

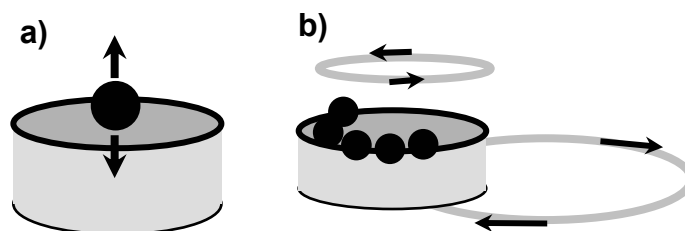


Figura 2.1. Representación y movimiento de los dispositivos empleados en la activación mecanoquímica, a) mortero vibratorio y b) mortero planetario.

El tiempo final del tratamiento mecánico depende de los reactivos iniciales elegidos, del molino utilizado y del material del mismo. En esta Memoria, el material del jarro y de las bolas siempre es el mismo, acero; y la relación masa bolas/masa reactivos es de 530/3 en el caso del mortero vibratorio y de 150/3 en el del planetario.

En general, los reactivos elegidos se someten a dos pruebas:

- tiempos de molienda cortos, donde el tratamiento mecánico finaliza cuando el sólido es amorfo según la DRX.
- tiempos de molienda largos, donde el tratamiento mecánico se prolonga para estudiar los efectos de la molienda prolongada.

Una vez tratados mecánicamente los reactivos iniciales, los precursores obtenidos son sometidos a tratamientos térmicos no acumulativos, cuyos resultados son analizados por diversas técnicas.

2.2. Procesado de cerámicas

A pesar de que existen varios procedimientos para preparar cerámicas, entre los que se encuentran el prensado en caliente, spark plasma sintering, etc., en este caso el método elegido para preparar las cerámicas es la sinterización convencional. Así, además de estudiar las propiedades en función del método de síntesis, los resultados pueden ser comparados entre sí y con los de la literatura.

2.2.1. Descripción del polvo de partida

Los precursores empleados para la preparación de las cerámicas son:

- fases Aurivillius preparadas por el método de estado sólido convencional, y
- precursores activados, amorfos según la DRX, obtenidos tras un tratamiento mecánico.

Las fases Aurivillius obtenidas por el método cerámico se aíslan a temperaturas relativamente elevadas, mientras que los precursores activados no son sometidos a ningún tratamiento térmico previo. Éstos últimos presentan un tamaño de partícula muy pequeño, prácticamente nanométrico, formado por partículas equiaxiales, con una distribución de partícula y composición homogénea; mientras que el polvo del estado sólido presenta la morfología de plaquetas típica de las fases Aurivillius, lo que puede tener una influencia en la respuesta eléctrica del material.

2.2.2. Sinterización convencional

El polvo de partida se moldea mediante un prensado uniaxial, empleando una presión de alrededor de $300 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y, a continuación, el disco obtenido se compacta en una prensa isostática bajo $2000 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. El disco final presenta unos 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor.

Si el sólido utilizado para la preparación de las cerámicas es la fase sintetizada por estado sólido, el tratamiento térmico del proceso de sinterización deberá alcanzar temperaturas iguales o superiores a las utilizadas en el proceso de síntesis, para favorecer la difusión de masa en el material, el crecimiento de grano y así obtener cerámicas densas. En el caso de los discos preparados a partir del precursor obtenido por activación mecanoquímica, que aún no ha sido tratado térmicamente, la temperatura de sinterización se reduce tanto como sea posible, teniendo en cuenta que durante el tratamiento térmico tendrá lugar simultáneamente la formación de la fase Aurivillius y el crecimiento de grano de la cerámica.

Para los dos tipos de polvo de partida, el proceso de sinterización se lleva a cabo a diferentes temperaturas, entre 900 y 1200 °C, durante 5 horas, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $3 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, empleando una lámina envolvente de Pt para conseguir un calentamiento homogéneo.

2.3. Caracterización de las fases pulverulentas

Muchas y variadas son las técnicas utilizadas para la caracterización de las fases Aurivillius obtenidas, así como de los productos intermedios que determinan la evolución de la reacción. En las técnicas descritas a continuación se emplea la muestra en forma de polvo para su estudio.

2.3.1. Análisis térmicos (ATD, TG)

El conjunto de técnicas englobadas con el término *análisis térmico* permiten conocer la variación de algún parámetro físico de manera continua, en función de la temperatura^{4,151}. El comportamiento térmico de las muestras, sobre todo el de los precursores activados, se estudia mediante análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimetría (TG), la cual está asociada en ocasiones a un espectrómetro de masas.

- El análisis térmico diferencial (ATD) proporciona información sobre cambios de fase y la formación de fases intermedias o finales. El efecto del calor se manifiesta en la muestra como cambios de energía. Así, el ATD mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia, en función de la temperatura. El experimento utiliza un termopar para determinar diferencias de temperatura entre las dos muestras: la sustancia a estudiar, donde se producen los cambios de fase y otra sustancia estable en el rango de temperaturas. Estas diferencias de temperatura las mide el termopar, cuya señal es luego interpretada por el dispositivo de medida diferencial de la temperatura, el cual permite un doble registro de la temperatura y la variación de temperatura del proceso en función del tiempo. Cuando se alcanza un punto crítico, la diferencia de calor provoca “el pico” de la curva de variación de temperatura, de forma que se registra el calor que se libera o absorbe dando lugar a un proceso exotérmico o endotérmico, respectivamente.

- En el análisis termogravimétrico (TG) se mide la variación del peso de una muestra bajo condiciones isotermas o bajo un calentamiento o enfriamiento programado. Entre otros, los cambios térmicos acompañados de una evolución de masa más comunes son la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización.

Si se conecta el dispositivo de análisis termogravimétrico a un espectrómetro de masas se puede obtener información sobre las masas atómicas de los compuestos desprendidos durante el tratamiento térmico programado. El compuesto desprendido es conducido como gas a una

zona de ionización, y forma un plasma por la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas llega al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra.

Todas estas medidas se realizan en un equipo Seiko 320, con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como referente inerte, en aire, entre 20 y 1200 °C, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C·min⁻¹. La cantidad de muestra utilizada para cada medida varía entre 10 y 30 mg. El análisis de los gases evacuados se realiza por espectrometría de masas, con un espectrómetro cuadrupolar Pfeiffer Thermo-Star GSD 301T, con Argón (200 ml·min⁻¹) como gas impelente.

2.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

El físico alemán W. Roentgen descubrió en 1895¹⁵²⁻¹⁵⁶ una radiación que llamó rayos X. Sus características más destacables son: se propaga en línea recta, su velocidad es análoga a la de la luz, ioniza el aire, es capaz de impresionar la emulsión de las placas fotográficas, no tiene carga ni masa apreciable y es capaz de atravesar materiales opacos a la luz. En 1912, von Laüe predijo que los átomos de un cristal producirían la difracción de un haz de rayos X, cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura cristalina y la composición química. Estas predicciones se verificaron poco tiempo después por Friederich y Knipping. La ubicación de los máximos de difracción fue explicada por W. L. Bragg.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es la más utilizada a lo largo de esta Memoria, razón por la cual es explicada en mayor detalle que el resto de las técnicas de caracterización. El planteamiento es sencillo: el equipo experimental consta de un dispositivo donde se generan los rayos X que inciden en la muestra a estudiar, los átomos difractan la radiación que se recoge en un detector, y la respuesta se traduce en un difractograma de DRX.

El tubo de producción de rayos X consta de un filamento, generalmente de wolframio, que al calentarse produce electrones que son acelerados hacia un ánodo de metal. De toda la energía cinética de los electrones, sólo una pequeña proporción de ella se invierte en la producción de rayos X (< 1 %). El espectro de rayos X emitido por estos tubos está constituido por radiaciones de distintas longitudes de onda que se extienden de forma continua en un amplio

intervalo espectral (espectro continuo) y superpuestas a éstas aparecen unos máximos de intensidad que corresponden a las líneas características de rayos X del elemento que forma el ánodo (espectro característico). Aunque el espectro continuo es importante, es el característico el más interesante en este caso, por su aplicabilidad. El espectro característico surge al incidir un electrón sobre el metal, de tal forma que desaloja un electrón de un orbital interno del átomo, así se crea una posición vacante que es ocupada por otro electrón de la capa más externa. Estas transiciones, originadas por los saltos electrónicos entre los niveles energéticos asociados con los electrones internos de los átomos, dan lugar a una emisión de radiación electromagnética (rayos X) muy energética, con longitudes de onda comprendidas entre 0.1 y 100 Å, o lo que es lo mismo, con energías entre 100 y 0.1 KeV. De los distintos niveles energéticos surgen distintas transiciones electrónicas, lo que obliga a emplear monocromadores, filtros, etc., para obtener una radiación con una única longitud de onda, que incidirá sobre la muestra a estudiar.

Al interaccionar la radiación X con la materia, la energía de la misma puede absorberse (efecto fotoeléctrico) o dispersarse (elástica o inelásticamente) tras el choque. El fundamento de la técnica de DRX reside en el fenómeno de dispersión elástica, es decir, cuando una parte de la radiación incidente de rayos X sobre la materia se desvía de su dirección original de propagación por colisión con un electrón, sin perder energía.

En un cristal, las ondas dispersadas por cada uno de los átomos periódicamente ordenados en el espacio, interfieren entre sí. Generalmente, las interferencias son de tipo destructivo y la resultante se cancela en mayor o menor proporción, sin embargo, en determinadas direcciones las ondas dispersadas se encuentran en fase y se refuerzan mutuamente. Este fenómeno de refuerzo recibe el nombre de difracción. Las condiciones necesarias para que la difracción tenga lugar vienen definidas por la ley de Bragg. Al estudiar las sustancias cristalinas, en éstas se pueden considerar distintas familias de planos de átomos paralelos y equidistantes entre sí. Se define cada una de estas familias, con índices de Miller (hkl) y espaciado d_{hkl} . Si sobre estos planos incide un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda λ , en una dirección que forma un ángulo θ con los planos, sólo se producirá refuerzo cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la relación (ley de Bragg):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, puesto que no hay dos sustancias cristalinas con todos sus espaciados iguales, no existen dos sustancias cristalinas con el mismo diagrama de difracción.

En un difractograma de rayos X se representan los datos de intensidades frente al ángulo 2Θ , y este proporciona información acerca de los parámetros reticulares de la celdilla unidad, posiciones de átomos, la cristalinidad de la fase, el tamaño de los cristalitas que componen la muestra (siempre que éste se encuentre entre 50 y 5000 Å), la posibilidad de tener más de una fase y, en tal caso, de conocer aproximadamente la proporción de cada una de ellas.

La DRX puede realizarse sobre: i) monocristal y ii) muestra en polvo, y son estos últimos, los policristalinos, los que juegan un papel importante en esta Memoria.

La interpretación e identificación de los diagramas de DRX de las fases se realizan mediante la comparación de las posiciones e intensidades de los picos de los diagramas obtenidos experimentalmente con los patrones recogidos en la base de datos del Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD-PDF).

Los productos de la reacción de estado sólido se caracterizan por DRX después de cada tratamiento térmico; y los de la activación mecanoquímica durante el tratamiento mecánico y los posteriores templados. La preparación de la muestra para esta técnica es simple, se coloca sobre un portamuestras de vidrio con una superficie esmerilada que permite una correcta adhesión del polvo al presionar, o bien sobre uno de aluminio que tiene una cavidad central de aproximadamente 1 mm de profundidad y 1 cm de diámetro, donde se coloca la muestra. El uso de uno u otro depende de la cantidad de muestra disponible. Además, se trata de una técnica no destructiva, de manera que la muestra se recupera.

Los diagramas de DRX se registraron con tres difractómetros de polvo con la configuración Bragg-von Brentano: i) Siemens D500, con un paso de $0.05^\circ (2\Theta)$ por segundo, desde 5 a $60^\circ (2\Theta)$, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), ii) Bruker D8 Advance, donde los diagramas se registran con dos tipos de condiciones, una con un paso de $0.02^\circ (2\Theta)$ por segundo, desde 5 a $60^\circ (2\Theta)$, y otra de $0.01^\circ (2\Theta)$ cada 6 segundos, desde 5 a $84^\circ (2\Theta)$, usando también radiación $\text{CuK}\alpha$, y iii) X-Pert, Philips, con un paso de $0.01^\circ (2\Theta)$ cada 3 segundos, desde 5 a $84^\circ (2\Theta)$, usando radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

A partir de los diagramas de DRX, los datos obtenidos se tratan con la ayuda del programa DRX-TG¹⁵⁷. Aquellos datos recogidos en un rango amplio de ángulos (5 a $84^\circ (2\Theta)$)

y con tamaños de paso pequeños (0.01° (2θ) cada 3 o 6 segundos) se tratan mediante los programas CELREF¹⁵⁸ o LAPAQ¹⁵⁹, basados en el método de los mínimos cuadrados, para refinar los valores de los parámetros reticulares.

2.3.3. Difracción de rayos X a temperaturas variables

Existe la posibilidad de utilizar la técnica de DRX en función de la temperatura. En esta Memoria, la técnica de la DRX a temperaturas variables (cámara de alta temperatura) se emplea para conocer la evolución con la temperatura de los precursores activados mecánicamente. Así, los difractogramas de DRX se registran *in situ* mientras el precursor se somete a un tratamiento térmico.

Las medidas son registradas con un difractómetro Philips PW1710 con una cámara Anton Paar HTK 10, con la muestra en un soporte de platino que actúa como calefactor, al que está fijado un termopar Pt-Pt 13 % Rh. La velocidad de calentamiento es de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, análoga a la utilizada en los análisis térmicos y, en cada paso, la temperatura se estabiliza durante 30 minutos antes de registrar cada difractograma, que se realiza con un paso de 0.02° (2θ) por segundo, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Las temperaturas a las que se registran los diagramas de DRX se escogen en función de los resultados de los análisis térmicos (ATD y TG), que, a su vez, dependen de la muestra a estudiar.

2.3.4. Microscopía electrónica

Un *microscopio* es un instrumento óptico destinado a observar objetos diminutos, haciendo perceptible lo que no lo es a simple vista; y un *microscopio electrónico* es un microscopio que utiliza electrones en vez de fotones de luz visible, para formar imágenes de objetos diminutos. Los *microscopios electrónicos*¹⁶⁰ permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales (hasta 500.000 aumentos, comparados con los 1000 aumentos de los mejores microscopios ópticos) debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones de luz visible.

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en tres ejes fundamentales: i) la fuente de electrones que *ilumina* la muestra, ii) las lentes electromagnéticas que dirigen el haz

de electrones hacia la muestra de la manera más conveniente, iii) y un sistema que capta los efectos de dicho haz al incidir sobre la muestra y los visualiza. Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que son captados y visualizados en función del equipo que utilizemos.

2.3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La *microscopía electrónica de barrido* (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) proporciona imágenes de la morfología, bastante similares en apariencia a las formadas por el ojo.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, entre otros fenómenos, los electrones se dispersan por la misma o provocan la aparición de electrones secundarios. Los electrones provenientes del propio haz incidente que ha interactuado elásticamente con la muestra y sufrido una desviación angular de la trayectoria, son los retrodispersados. En el caso de los electrones secundarios, el haz interactúa con el átomo provocando la emisión de un electrón, el secundario, desde un orbital interno que deja una posición vacante. El microscopio explora la superficie de la muestra punto por punto. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra, mientras que la señal de retrodispersados proporciona una imagen cualitativa de la muestra en función del número atómico medio de la zona explorada, hecho que permite distinguir fases de un material de diferente composición química (las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las que tienen mayor Z).

Con el fin de facilitar la emisión de electrones se metaliza la muestra, para lo cual se recubre de una pequeña capa de un conductor (10 – 25 nm), ya que de no ser así la muestra se cargaría durante la irradiación, la acumulación de carga desviaría el haz electrónico y como consecuencia de ello la micrografía aparecería distorsionada. La metalización se realiza con Au o C (grafito), para obtener una imagen o un análisis por emisión de rayos X (EDX), respectivamente.

La morfología de los reactivos iniciales y del producto final obtenido por el método cerámico se analiza con SEM. En el caso de la mecanoactivación, además de las muestras inicial y final, también se estudia la evolución de la síntesis a diferentes temperaturas. La preparación de la muestra es sencilla: se toma una pequeña porción de muestra en polvo y se le

añade una gota de agua para que se disperse; se coloca sobre una cinta de carbono de doble cara que está pegada a un portamuestras de aluminio; se espera durante una noche a que se evapore el agua, y es entonces cuando se metaliza la muestra.

El estudio de la mesoestructura se ha realizado con un microscopio electrónico de barrido DMS 960 Zeiss, trabajando a 10-20 KV, que está ubicado en el Centro de Ciencias Medioambientales (CSIC), Madrid.

2.3.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La *microscopía electrónica de transmisión* (TEM, del inglés *Transmission Electron Microscopy*) permite obtener información sobre la estructura interna de los sólidos a niveles micro y nanoestructurales.

En este caso, parte de los electrones incidentes atraviesan la muestra sin que se detecte en ellos un cambio importante en su energía. Entre los inconvenientes de esta técnica se encuentra que la muestra ha de ser fina para que el haz de electrones la atraviese. Además, debe soportar las condiciones de trabajo del microscopio, tanto el alto vacío como el impacto de los electrones acelerados.

Las muestras analizadas son fases tipo Aurivillius cristalinas. La preparación de la muestra es algo más compleja que para el microscopio de barrido. La muestra policristalina se dispersa en etanol con la ayuda de ultrasonidos, y se coloca con cuidado sobre una rejilla de Cu recubierta con una película agujereada de carbono amorfo.

El dispositivo utilizado es un microscopio JEOL 2000 FXII con un voltaje de trabajo de 200 KV, que pertenece al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC).

- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, del inglés *High Resolution Transmission Electron Microscopy*)

Los avances tecnológicos han permitido obtener información a escalas atómicas. El microscopio de alta resolución (HRTEM) presenta los mismos principios que el electrónico convencional, pero con un voltaje de trabajo mayor y menor coeficiente de aberración esférico (cs) de la lente objetivo. De esta forma, los electrones llegan a la muestra con mayor energía, es decir, menor longitud de onda, lo que permite una mayor resolución.

Las muestras se preparan de la misma manera que para el microscopio de transmisión convencional.

Los estudios se han realizado en un microscopio JEM 3000F (FEG-Field Emission Gun) con un voltaje de aceleración de 300 kV y una resolución de punto de 0.170 nm, situado en el Centro de Microscopia Luis Bru, de la Universidad Complutense de Madrid.

2.3.4.3. Microanálisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDX)

Actualmente, los microscopios electrónicos llevan incorporado de manera standard un complemento para poder analizar la composición de la muestra a nivel local, en la mayoría de los casos, mediante microanálisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDX) .

El haz de electrones que incide sobre la muestra excita al átomo, expulsando los electrones de sus niveles más internos. El mecanismo de relajación puede darse de varias maneras, entre ellas que un electrón de la capa superior ocupe la posición vacante emitiendo energía en forma de radiación X. La emisión de rayos X es característica de cada uno de los elementos que componen la muestra, con lo que se pueden determinar los elementos que están presentes en ella y, aproximadamente, la proporción en que se encuentran.

Puesto que el analizador EDX está incorporado al microscopio electrónico, las muestras empleadas son las mismas que para la obtención de las imágenes. En el SEM, se emplea un analizador EDX, Link Isis, Oxford, del Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC, en Madrid. El dispositivo empleado, asociado al TEM, es el Link QX 2000 (7Z92) del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC).

2.3.5. Medida de densidades en polvo

El método picnométrico por desplazamiento de He es el empleado para determinar la densidad de las muestras en polvos policristalinos, según se describe en esta Memoria.

El equipo utilizado permite determinar la densidad y volumen mediante el cambio de presión de un gas (He) en un volumen calibrado (cápsula). El fundamento del sistema de medida de la densidad es la expansión volumétrica del helio. El volumen de la muestra (V_{muestra}) se determina mediante la ecuación:

$$V_{\text{muestra}} = V_{\text{cápsula}} - V_{\text{exp}} \cdot ((P_1/P_2) - 1)$$

donde $V_{\text{cápsula}}$ es el volumen conocido de la celda donde se coloca la muestra, V_{exp} es el de expansión del helio, y P_1 y P_2 es la presión antes y después de la expansión, respectivamente.

El equipo empleado para medir es un Accupyc 1330 Pycnometer de Micromeritics. El dispositivo es rápido, automático y preciso, y permite medir una amplia variedad de sólidos, tanto en forma de cerámica y en polvo (aunque en esta Memoria sólo se darán datos de las medidas de polvos policristalinos). El procedimiento es sencillo, sólo hay que pesar la cantidad de muestra que se introduce en la cápsula (en este caso de aproximadamente 0.8 g) y a partir de ahí, el dispositivo automáticamente introduce el gas (He) y realiza los cálculos pertinentes.

2.3.6. Espectroscopía Raman

En 1928, el científico indio Sir Chandrasekhara Venkata Raman (premio Nobel de Física en 1931) descubrió que cuando una sustancia se irradia con luz de una determinada longitud de onda, parte de la luz se dispersa con una longitud de onda distinta¹⁶¹. Este fenómeno, que concierne a transiciones entre niveles de energía vibracional de las moléculas, se conoce como *efecto Raman* y en su observación se basa la espectroscopía Raman.

Cuando una radiación monocromática incide sobre la muestra, la mayor parte de la radiación no sufre ningún cambio al atravesarla, mantiene su longitud de onda (*dispersión Rayleigh*). Sin embargo, existe una pequeña proporción ($< 10^{-5} \%$) en la que la luz incidente cambia de frecuencia debido a la interacción de los fotones con el material, lo que provoca un cambio en el estado vibracional del sistema, esta variación es la conocida como *dispersión Raman*. Existen dos tipos de dispersión: Stokes y anti-Stokes. Si la luz dispersada es de menor frecuencia que la de la incidente, caso en el que la sustancia absorbe esa energía, se habla de *dispersión Stokes*; mientras que si la frecuencia es mayor, es decir, la sustancia cede energía durante el tiempo de excitación, se habla de *anti-Stokes*. Ambas dispersiones dan la misma información pero, puesto que la población de los niveles vibracionales sigue la distribución de Maxwell-Boltzmann, la dispersión Stokes es la más probable. El efecto Raman tiene lugar cuando se produce un cambio en la polarizabilidad (α) de la muestra durante la vibración, por lo que no requiere que el sistema tenga un momento dipolar permanente, sino que debe desarrollar un momento dipolar eléctrico al aplicarle la radiación incidente

$$P = \alpha \cdot E$$

P es el momento dipolar eléctrico inducido por el campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente y E la fuerza de dicho campo.

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva, sensible a los cambios en la simetría a nivel local. El espectro informa sobre la estructura cristalina, electrónica y magnética del material; también de posibles inhomogeneidades, fases secundarias y fases amorfas, así como de vacantes, orientaciones y defectos. El espectro recoge la intensidad frente a la frecuencia, de manera que la forma de los picos está estrechamente relacionada con la estructura cristalina, siendo la fase más cristalina cuanto más estrechas sean las bandas, y con una estructura más simétrica cuantas menos bandas presente. Además, cuanto mayor sea la rigidez de los enlaces y menor sea la masa de los átomos involucrados, mayor es la frecuencia de vibración.

Entre las ventajas de esta técnica de caracterización se encuentra su fácil manejo, ya que las muestras no requieren preparación alguna, y además es un método rápido. Entre sus desventajas se encuentran, además de su elevado coste, que no es una técnica rutinaria pues requiere mucho cuidado en el ajuste para evitar la luz del pico Rayleigh y la procedente de la luminiscencia de la muestra, que pueden enmascarar el espectro Raman por ser fenómenos mucho más intensos que éste. También hay que poner especial cuidado en que la intensidad de excitación no sea demasiado alta, pues puede llegar a producirse la descomposición de la muestra¹⁶².

Las fases tipo Aurivillius ($[M^*_2O_2][A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$) presentan un espectro Raman con 8 bandas características perfectamente distinguibles^{163,164}:

$\approx 26 \text{ cm}^{-1}$: modo blando.

$\approx 55 \text{ cm}^{-1}$: modo rígido. Originado por el movimiento de la capa $[M^*_2O_2]$ como una unidad, es corriente en los sólidos estructurados por capas.

≈ 90 y 160 cm^{-1} : corresponden a las vibraciones de los enlaces A-O de la capa pseudo-perovskita.

$\approx 200 \text{ cm}^{-1}$: corresponde a la flexión del enlace O-B-O, activado por la distorsión del octaedro BO_6 , de la capa pseudo-perovskita.

$\approx 560 \text{ cm}^{-1}$: corresponde a la vibración de los oxígenos apicales de los octaedros BO_6 , en direcciones opuestas en el plano xy (paralela a la dirección de apilamiento de las capas).

$\approx 860 \text{ cm}^{-1}$: corresponde a la tensión simétrica del enlace B-O del octaedro BO_6 , de la capa pseudo-perovskita.

Destacar que las fases Aurivillius se caracterizan por el modo blando a baja frecuencia, cuya presencia confirma el carácter ferroeléctrico del material, mientras que su ausencia el paraeléctrico. Según algunos estudios, la intensidad de la banda podría estar relacionada con la polarizabilidad del ión A de la capa pseudo-perovskita, que es el que más contribuye a la polarización espontánea¹⁶⁵. De este modo, la espectroscopía Raman a temperatura variable permite detectar la transición ferro-paraeléctrica del material. En el estudio recogido en esta Memoria, las muestras estudiadas por espectroscopía Raman son precursores mecanoactivados y tratados térmicamente, y fases Aurivillius cristalinas. Los espectros Raman de las fases Aurivillius estudiadas, recogen información sobre la evolución de la síntesis de la fase deseada, detectando posibles fases secundarias (Capítulo 3). Además, la técnica permite determinar en cuál de las capas de la estructura Aurivillius se producen alteraciones estructurales, como consecuencia de la sustitución de cationes (Capítulos 5 y 7).

El estudio por espectroscopía Raman descrito en el Capítulo 3 se ha realizado en los laboratorios del Departamento de Física, en la Universidad de Ceará en Fortaleza, Brasil. Las medidas se llevan a cabo usando la excitación proveniente de un láser de Argón, empleando la línea a 514.5 nm, con una potencia de $\approx 10 \text{ mW}$ sobre la superficie de la muestra. Esta potencia de láser es la adecuada para optimizar la relación señal ruido sin calentar la muestra. La luz emitida se analiza con un espectrómetro Jobin Yvon T64000, equipado con un detector CCD refrigerado con N_2 líquido. La resolución espectral es de 2 cm^{-1} .

El estudio por espectroscopía Raman descrito en los Capítulos 5 y 7 se ha realizado en los laboratorios del Departamento de Propiedades Ópticas, Magnéticas y de Transporte en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), del CSIC. El equipo es un Microespectrómetro Raman Renishaw Ramascope 2000. Las características del mismo son: longitud de onda de excitación proveniente de un láser de Argón: 514.5 nm (verde), con una potencia de 3 mW sobre la superficie de la muestra, resolución espectral de 4 cm^{-1} y resolución espacial de $0,6 \mu\text{m}$.

2.4. Caracterización de las cerámicas

Las cerámicas son procesadas a partir de los dos tipos de sólidos descritos en el apartado 2.2.1 (las fases tipo Aurivillius preparadas por reacción de estado sólido y los precursores mecanoactivados). Se procesan dos cerámicas bajo las mismas condiciones de sinterización y posteriormente se preparan para estudiar los distintos parámetros. Una cerámica se emplea para medir su densidad relativa y estudiar su mesoestructura, y otra para medir las propiedades eléctricas¹⁶⁶.

2.4.1. Medida de densidades: Método de Arquímedes

Una vez compactado y sinterizado el polvo cerámico de las fases Aurivillius, se estudia la densidad relativa de la pastilla. Es conveniente que las cerámicas preparadas tengan un grado de porosidad bajo, ya que cuanto menor sea el número de poros, las propiedades del material se pueden manifestar en su totalidad.

El método desarrollado para la medición de la densidad se debe a Arquímedes, basándose en su principio: *todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical y hacia arriba igual al peso de fluido desalojado*. Las fases tipo Aurivillius que forman las cerámicas obtenidas han sido caracterizadas por las técnicas arriba descritas, por lo que la densidad cristalográfica de las mismas es conocida. Esto es importante, pues mediante la densidad relativa medida por este método, se determina el grado de porosidad de la cerámica.

El experimento se desarrolla de la siguiente manera: se coloca un vaso de precipitados con agua destilada, con un termómetro, sobre un soporte en la balanza electrónica y se sitúa un dispositivo suspendido en el centro del vaso, sin tocarlo, que permite pesar la cerámica dentro y fuera del agua. Luego se pesa la cerámica fuera del agua, y a continuación se introduce la cerámica en el agua para medir su masa dentro de ella, y de ahí la densidad de la cerámica ($\delta_{\text{cerámica}}$) mediante la ecuación:

$$\delta_{\text{cerámica}} = (m_1/m_2) \cdot \delta_{\text{agua}}$$

donde m_1 es la masa de la cerámica en seco, m_2 es el peso de la cerámica sumergida en el agua y δ_{agua} es la densidad del agua a la temperatura medida por el termómetro.

La densidad relativa se calcula mediante:

$$\delta_{\text{relativa}} = (\delta_{\text{cerámica}} / \delta_{\text{cristalográfica}}) \cdot 100$$

2.4.2. Análisis mesoestructural

2.4.2.1. Microscopía óptica

Los principios implicados en el microscopio óptico son los mismos desarrollados hace ya 400 años, de forma que el equipo se caracteriza por tener una fuente de luz con unas lentes capaces de desviar la trayectoria de la misma y focalizarla sobre la muestra.

La cerámica requiere una preparación laboriosa, ya que la superficie de la misma ha de estar perfectamente pulida para poder obtener información fiable sobre la distribución de tamaños de poro y de grano. Para obtener superficies lisas, las cerámicas se embuten en una resina y se pulen sucesivamente con lijas de carburo de silicio y polvos de alúmina de tamaño decreciente (hasta 0.05 μm), hasta conseguir un pulido especular. Una vez separada la cerámica pulida de la resina, se realiza un tratamiento térmico a una temperatura inferior a la de sinterización y una vez alcanzada la temperatura deseada, se extrae rápidamente la cerámica del horno (ataque térmico). De esta forma, los granos de la misma se delimitan perfectamente.

Tanto la preparación de las cerámicas, como el proceso de obtención y análisis de cada una de las imágenes se realizan en el Departamento de Materiales Ferroeléctrico del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del CSIC. El microscopio empleado es un Leitz Labourloux 12 ME S/ST, equipado con una cámara de video Burle TC350 conectada a una tarjeta de conversión analógico/digital (A/D). El estudio posterior de las imágenes se lleva a cabo con ayuda de un PC equipado con software para análisis de imagen [IMCO10-KAT360 (Kontron Elektronik GMBH, 1990)].

2.4.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido que permite estudiar la morfología de las muestras, se utiliza para estudiar tanto la superficie de la cerámica pulida como su fractura. Las imágenes sobre la superficie de las cerámicas revelan la textura de la misma, el grado de aleatoriedad de los granos tipo Aurivillius, el aspecto etc. (Figura 2.2a). Del estudio de la fractura de la cerámica, la información más interesante obtenida es el tamaño y aspecto de grano, ya que al ser una ruptura limpia, los granos se distinguen perfectamente (Figura 2.2b).

El microscopio empleado es el mismo que el descrito en el apartado 2.3.4.1. de esta Memoria.

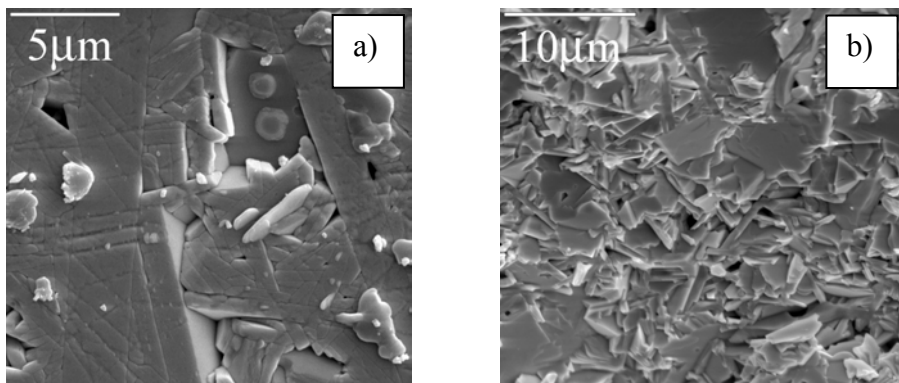


Figura 2.2. Micrografía de SEM de la cerámica $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a) de la superficie pulida y b) de la fractura.

2.4.3. Caracterización dieléctrica

Como se ha visto en el apartado 1.3. de esta Memoria, una de las características a estudiar en este tipo de materiales es el comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura y la frecuencia.

Las cerámicas se reducen hasta un espesor por debajo de 0.5 mm. Sobre ambas caras del disco cerámico se pintan electrodos y posteriormente se sinterizan. En las cerámicas estudiadas utilizamos electrodos de pintura de Ag, pues la temperatura de transición de las fases tipo Aurivillius (T_c) es inferior a la de sinterización del electrodo de Ag (650 °C); únicamente en el caso de la cerámica $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, material que presenta la transición ferro-paraeléctrica de la fase a 675 °C, se emplea pintura de Pt cuya temperatura de sinterización es 900 °C.

El montaje experimental usa una célula diseñada para trabajar en el rango de temperaturas requerido (hasta 1000 °C). La cabeza de la célula es de latón y está refrigerada con agua para evitar que se deforme a altas temperaturas, allí se encuentran las conexiones del termopar y los contactos de la muestra. El portamuestras usado para la medida consta de cuatro hilos de platino aislados por camisas de alúmina, que acaban unidos en unas planchas de platino que sirven de electrodos de contacto sobre la muestra. El sistema se completa con un termopar que baja hasta situarse cerca de la muestra, sin tocarla, y una varilla hueca que presiona sobre la muestra para mejorar el contacto. El conjunto queda encerrado en un tubo de alúmina que puede alcanzar hasta 1200 °C sin deformarse. Los cuatro terminales del portamuestras se conectan a un analizador de impedancias HP-4194A. Las medidas se realizan midiendo frecuencias entre 1 KHz y 1 MHz para cada temperatura, haciéndose la transformación de archivos de datos según

las medidas a representar. La salida del termopar junto a la muestra se conecta a un multímetro digital Fluke-8860, que proporciona la lectura de milivoltios que produce la unión del termopar. Para el calentamiento se usa un horno tubular Seven Furnaces Limited de 500 W de potencia que alcanza temperaturas de hasta 1200 °C. El análisis se lleva a cabo en colaboración con el Departamento de Materiales Ferroeléctricos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), del CSIC.

2.4.4. Caracterización piezoeléctrica

De todas las componentes del tensor piezoeléctrico, es el coeficiente de carga d_{33} , el analizado en esta Memoria.

Los discos cerámicos estudiados tienen un diámetro de unos 8 cm y un espesor inferior a 0.5 mm. Al igual que en el apartado anterior, se pintan sobre ambas caras electrodos, y se sinterizan. Las cerámicas son polarizadas hasta saturación, en un baño de silicona (200 °C) que evita la ruptura dieléctrica del aire, con campos de alrededor de 5 kV·mm⁻¹.

Una vez polarizada la cerámica, se mide el coeficiente piezoeléctrico de carga d_{33} a temperatura ambiente. El sistema aplica una vibración mecánica a 100 Hz y recoge la carga desarrollada por la cerámica piezoeléctrica en un condensador de 1.01 μF. Esta carga es comparada con la que se recoge de un piezoelemento de calibración, en un condensador de igual capacidad. De la diferencia de carga recogida, tras el procesamiento adecuado, se obtiene directamente el valor del coeficiente piezoeléctrico d_{33} . El método descrito es de Berlincourt, CPDT3300 BERLINCOURT d_{33} METER. El análisis también se llevó a cabo en colaboración con el Departamento de Materiales Ferroeléctricos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), del CSIC.

3. Síntesis y caracterización estructural de las fases tipo Aurivillius $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_{n-3}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}]$ con $n = 3, 4, 5$ y 6

- 3.1. Descripción general de las fases estudiadas
- 3.2. $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ ($n = 3$)
- 3.3. $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{SrTi}_4\text{O}_{13}]$ ($n = 4$)
- 3.4. $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{16}]$ ($n = 5$)
- 3.5. $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{18}]$ ($n = 6$)
- 3.6. Caracterización estructural: Microscopía electrónica de transmisión y alta resolución (TEM y HRTEM)
- 3.7. Fases sintetizadas por activación mecanoquímica
- 3.8. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis: comparación
- 3.9. Conclusiones finales

A partir de la fase Aurivillius más conocida y estudiada, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, se pueden idear multitud de sistemas, con objeto de estudiar la influencia de distintos parámetros y conseguir un material con una estructura y composición que responda a las propiedades deseadas. Todas las fases descritas en este capítulo tienen en común e inalterada la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, típica de las fases Aurivillius, variando la capa pseudo-perovskita, de forma que esta es cada vez mayor, reflejándose en el valor del parámetro c de la celdilla unidad.

3.1. Descripción general de las fases estudiadas

Las fases objeto de estudio son: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$), $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($n = 4$), $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($n = 5$) y $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ ($n = 6$), que pertenecen a la familia tipo Aurivillius $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_{n-3}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}]$ (Figura 3.1). La mayor diferencia entre ellas se encuentra en la longitud de la capa pseudo-perovskita, que es mayor cuanto más elevado es el valor de n .

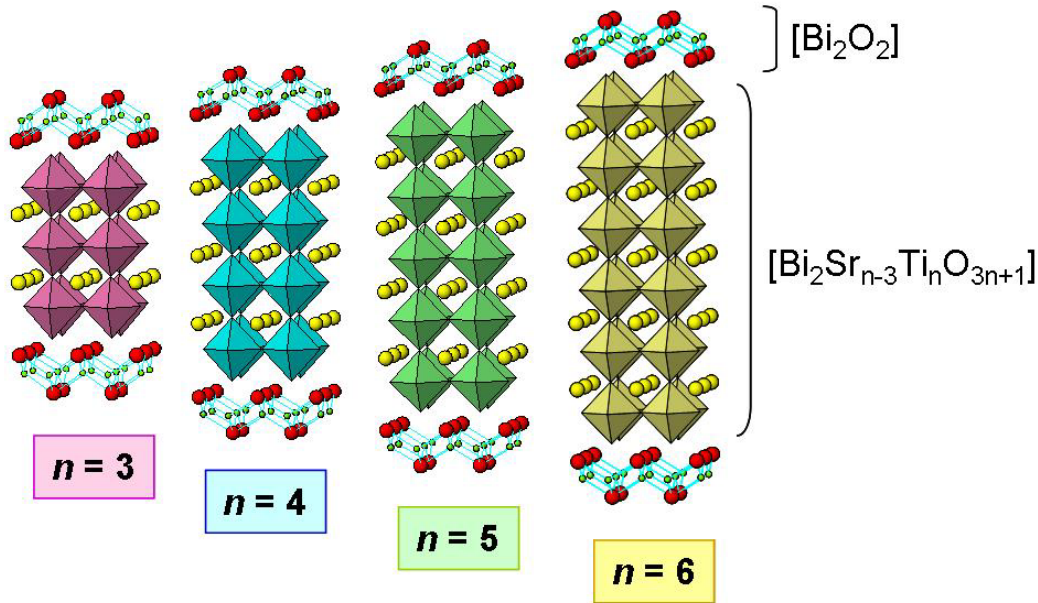


Figura 3.1. Estructuras idealizadas de la familia tipo Aurivillius $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_{n-3}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}]$ con $n = 3, 4, 5$ y 6 .

Las fases se pueden describir de una manera simple teniendo en cuenta que a partir de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$), se van añadiendo capas SrTiO_3 : $n = 4 \rightarrow n = 3 + \text{SrTiO}_3$; $n = 5 \rightarrow n = 4 + \text{SrTiO}_3$; $n = 6 \rightarrow n = 5 + \text{SrTiO}_3$. Desde el punto de vista de su composición, cuanto mayor es la proporción del catión Sr(II) que contienen, mayor es el eje c de la red, conservándose la electroneutralidad.

De una forma general, para todas las síntesis descritas en el presente capítulo de esta Memoria, tenemos que: en la síntesis por el método cerámico, los reactivos iniciales empleados son Bi_2O_3 (Cerac, 99.9% pureza), TiO_2 (anatasa, Cerac, 99.5% pureza) y SrCO_3 (Cerac, 99.9% pureza). Y por el método de la mecanoactivación, se distinguen dos grupos de reactivos iniciales para estudiar su influencia en la reacción:

- Bi_2O_3 , TiO_2 y SrCO_3 ,
- Bi_2O_3 , TiO_2 y SrO (Aldrich 99.9% pureza).

El SrCO_3 normalmente requiere ser calentado por lo menos hasta la temperatura en que tenga lugar la pérdida del CO_2 . En el caso del SrO esto no es necesario, sin embargo, el óxido es un compuesto inestable al aire, por lo que es pesado en atmósfera inerte, lo que dificulta su manipulación. El SrO se pesa en una caja seca e inmediatamente después se añade al mortero junto con los demás reactivos y da comienzo el tratamiento mecánico. La atmósfera de los morteros durante el tiempo de molienda es aire, lo que podría suponer algún inconveniente cuando empleamos el SrO .

3.2. $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ ($n = 3$)

La fase está formada por capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ y $[\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$, siendo el valor de n igual a 3. Como es obvio, no contiene cationes Sr(II) en su composición.

3.2.1. Reacción en estado sólido

Los reactivos iniciales, Bi_2O_3 y TiO_2 (anatasa), son sometidos a varios tratamientos térmicos acumulativos. La primera temperatura a que se calienta la mezcla es de 800 °C, a la que se prevé que puede darse la reacción, y que además no da lugar a la volatilización del Bi_2O_3 . Al calentar los reactivos de partida a 800 °C durante 20 horas, se obtiene la fase deseada, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, junto con otra minoritaria, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ICDD-PDF 34-0097). La presencia de la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ en el diagrama de difracción de rayos X (DRX) a 800 °C indica que la reacción no ha terminado. Al calentar la mezcla a 900 °C el diagrama muestra que la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (ICDD-PDF 35-0795) obtenida es pura y cristalina (Figura 3.2).

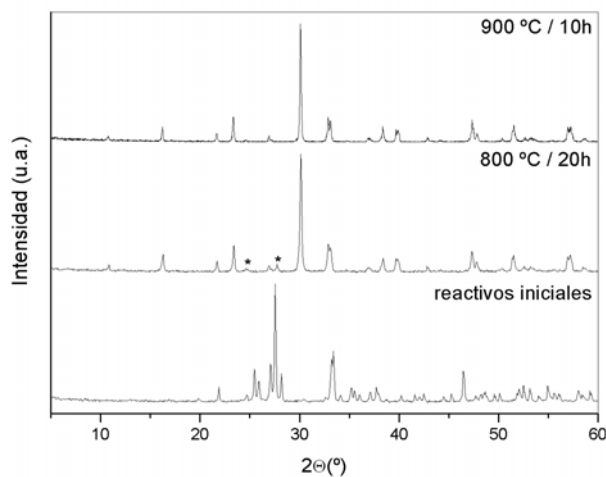
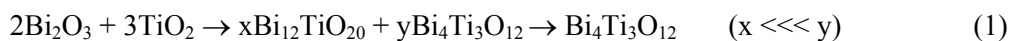


Figura 3.2. Diagramas de DRX de los productos de los tratamientos térmicos acumulativos en la síntesis de la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$ por reacción en estado sólido. (* = $Bi_{12}TiO_{20}$).

Así, la reacción que tiene lugar es:



La micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra el aspecto de la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$ (Figura 3.3) obtenida tras el tratamiento a 900 °C , lo más destacable son los diferentes tamaños de partícula, que varían entre 1 y $6\text{ }\mu\text{m}$, con el aspecto laminar característico de las fases Aurivillius.

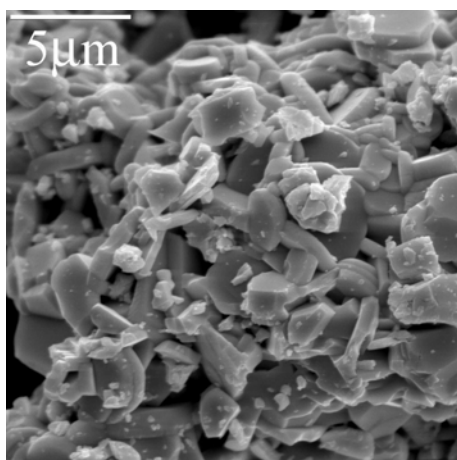


Figura 3.3. Micrografía de SEM de la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$ sintetizada por reacción de estado sólido a 900 °C .

3.2.2. Activación mecanoquímica. Mortero vibratorio

Se comienza por ensayar la molienda mecánica en un mortero vibratorio. El estudio de la evolución de la reacción y de las fases obtenidas se realiza por DRX, espectroscopía Raman y SEM.

3.2.2.1. Tratamiento mecánico

Los reactivos iniciales Bi_2O_3 y TiO_2 (anatasa) son tratados en un mortero vibratorio durante 168 horas, es decir, 1 semana. La evolución de los reactivos durante el tratamiento mecánico se muestra en la Figura 3.4. El difractograma inferior corresponde a la mezcla inicial y muestra picos intensos y finos. A medida que la molienda avanza, los picos del difractograma se ensanchan y pierden intensidad, lo que indica que el tamaño de partícula disminuye. El precursor obtenido tras 168 horas de molienda es amorfo a la DRX.

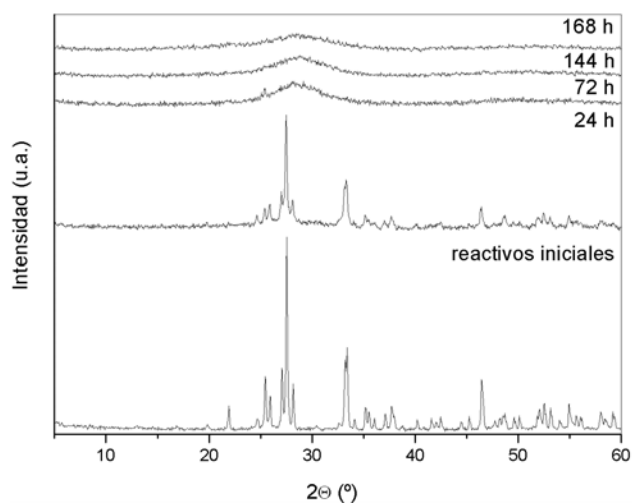


Figura 3.4. Diagramas de DRX de la evolución de los productos obtenidos, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2$, durante el tratamiento mecánico en el mortero vibratorio, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

El aspecto del precursor obtenido es estudiado por microscopía electrónica. La micrografía de SEM (Figura 3.5) muestra partículas equiaxiales, de pequeño tamaño, desde 50 a 200 nm, y en algunas zonas se pueden observar aglomerados.

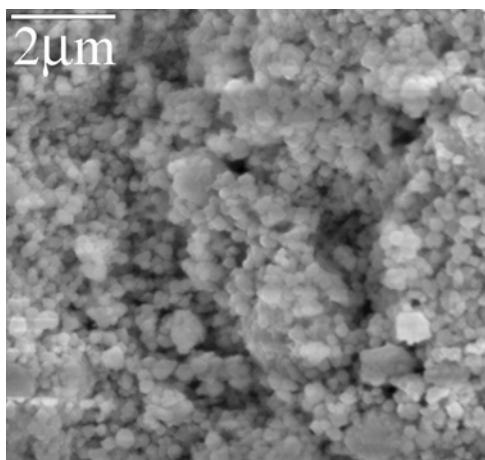


Figura 3.5. Micrografía de SEM del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 3TiO_2$, para la síntesis de la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$.

3.2.2.2. Tratamientos térmicos

El precursor mecanoactivado se estudia mediante análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (ATD). Las gráficas correspondientes se muestran en la Figura 3.6.

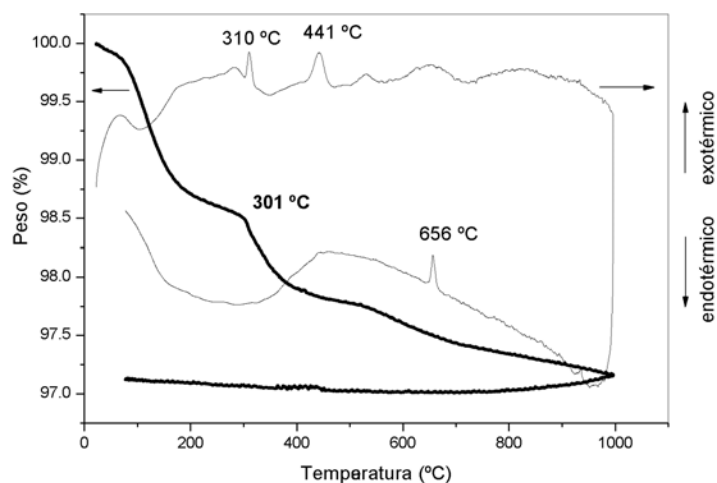


Figura 3.6. Curvas del TG y ATD del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 3TiO_2$, para la síntesis de la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$.

La gráfica del ATD del precursor, molido durante 168 horas, presenta 2 picos exotérmicos, bien definidos e intensos, en el calentamiento y uno en el enfriamiento. Estudios previos publicados por J. G. Lisoni et al.¹¹¹ acerca de la síntesis del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ por activación mecanoquímica (en un mortero vibratorio como el utilizado en este trabajo) indican que el primer pico exotérmico durante el calentamiento, a 310 °C, corresponde a la síntesis de una fase intermedia con estructura tipo fluorita, de composición indeterminada Bi-Ti-O, mientras que el segundo pico, a 441 °C, corresponde a la formación de la fase Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. El pico exotérmico a 656 °C, durante el enfriamiento, se asocia a un cambio de estructura, es la transición para-ferroeléctrica. La curva de TG no muestra importantes pérdidas de masa, la más destacada es la primera (hasta 301 °C) que se asocia a la pérdida de agua adsorbida durante el tratamiento mecánico.

El camino de formación es distinto al del método cerámico convencional, y sigue la siguiente secuencia:



(* = reactivos activados amorfos; FF = Fase tipo fluorita; n3 = $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$).

Para comprobar el camino de reacción propuesto, el precursor amorfo se calienta a diferentes temperaturas, en tratamientos térmicos no acumulativos, y las muestras obtenidas se caracterizan por DRX (Figura 3.7a). La fase Aurivillius deseada se aísla después de un tratamiento a 600 °C durante 5 horas, y al aumentar la temperatura, la fase se obtiene con mayor cristalinidad. Con el fin de completar la caracterización de las muestras, se emplea la técnica de la espectroscopía Raman. Para este estudio, se han seleccionado las muestras obtenidas tras calentar el precursor a 600, 800 y 1000 °C durante 5 horas (Figura 3.7b).

Mientras que el diagrama de DRX de los reactivos activados muestra una apariencia amorfa, las bandas del espectro Raman indican la presencia de los reactivos iniciales. De esta forma, podemos afirmar que durante la molienda los reactivos iniciales disminuyen su tamaño de partícula, sin que se dé la mecano-síntesis. El espectro Raman confirma que al calentar el precursor a 600 °C se obtiene la fase deseada pura, pues cada una de las bandas presentes en la gráfica corresponde con la fase Aurivillius^{164,165}. Al incrementar la temperatura en el tratamiento térmico, las bandas de los espectros se estrechan y aumentan su intensidad, lo que nuevamente indica una mayor cristalinidad del sólido.

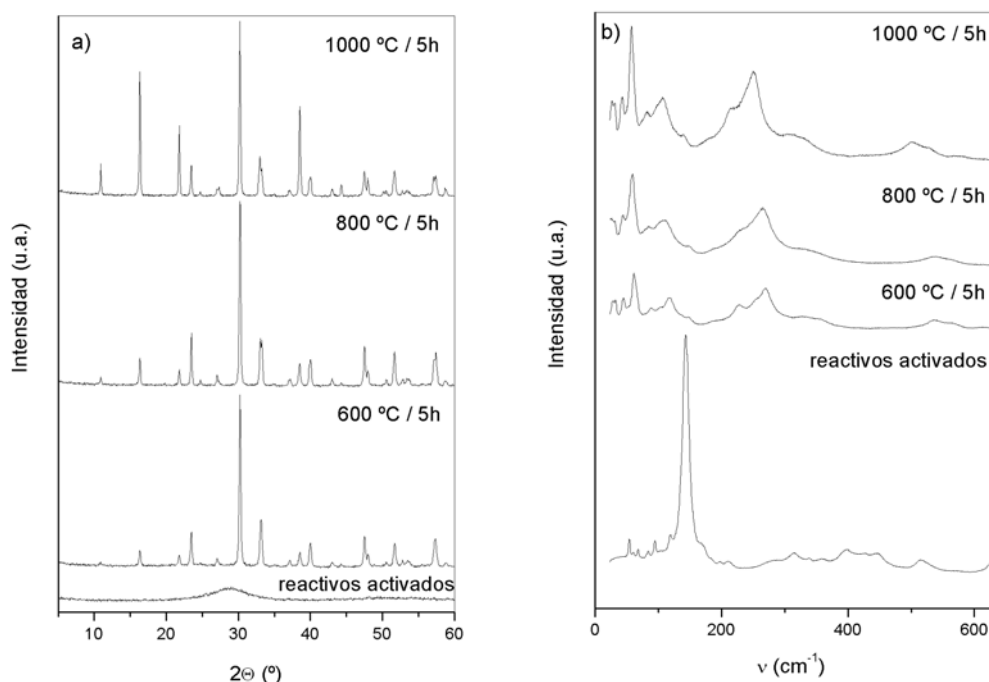


Figura 3.7. a) Diagramas de DRX y b) espectros Raman del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 3TiO_2$, y calentado a diferentes temperaturas, para la síntesis de la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$.

Además, la espectroscopía Raman informa sobre la presencia de la forma ferro o paraeléctrica del material. La banda que aparece en los espectros de la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$ ya formada, hacia 26 cm^{-1} corresponde al modo blando del material¹⁶⁷, es decir, su presencia indica que la fase obtenida es la ferroeléctrica.

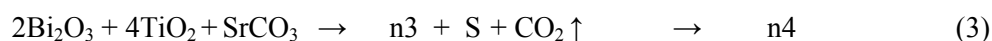
3.3. $[Bi_2O_2][Bi_2SrTi_4O_{13}]$ ($n = 4$)

Por lo que respecta al óxido $Bi_4SrTi_4O_{15}$, su estructura está constituida por capas $[Bi_2O_2]$ y $[Bi_2SrTi_4O_{13}]$, es decir, corresponde a una fase tipo Aurivillius con $n = 4$.

3.3.1. Reacción en estado sólido

Los reactivos iniciales Bi_2O_3 , TiO_2 y $SrCO_3$ son sometidos a varios tratamientos térmicos, de cuyos resultados se puede deducir el camino de formación de la fase deseada (Figura 3.8). Al calentar los reactivos de partida a 800 °C durante 12 horas, aparecen dos fases

mayoritarias: SrTiO_3 y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, junto con la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. A 900 °C la fase Aurivillius deseada ($n = 4$) se encuentra en mayor proporción. La presencia de las fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y SrTiO_3 va disminuyendo hasta alcanzar los 1050 °C, temperatura a la cual se consigue el óxido $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ puro. La secuencia de la reacción es la siguiente:



($n3 = \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; $\text{S} = \text{SrTiO}_3$; $n4 = \text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$).

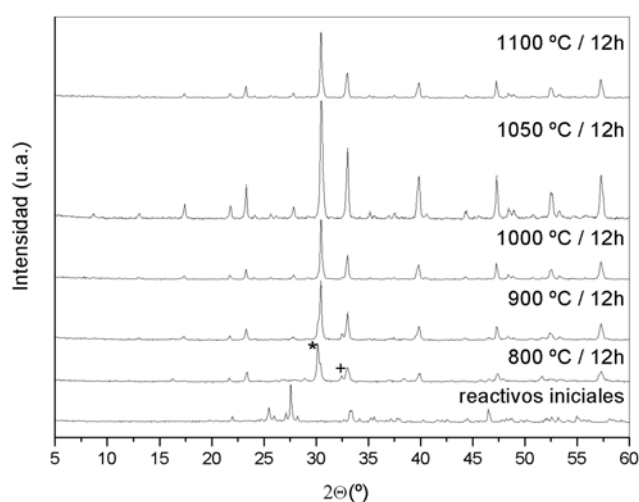


Figura 3.8. Diagramas de DRX de los productos de los tratamientos térmicos acumulativos en la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ por reacción en estado sólido. (+ = SrTiO_3 ; * = $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$).

Una vez obtenida la fase a 1050 °C se realiza un tratamiento térmico a 1100 °C. En el diagrama de DRX correspondiente se observa como la intensidad de los picos disminuye. Puesto que no hay otros signos que muestren el comienzo de la descomposición del material, y los cálculos de pérdidas de peso de los tratamientos acumulativos indican que a 1100 °C todo el CO_2 del SrCO_3 en la muestra se ha desprendido, se puede concluir que la reacción había terminado a 1050 °C y que la temperatura de síntesis límite es 1100 °C, quizá con un inicio de descomposición del compuesto.

En la micrografía de SEM de la mezcla de los reactivos de partida (Figura 3.9a) se observa la diferencia de tamaños (entre 1.5 y 20 μm) y formas de los mismos. La Figura 3.9b muestra el aspecto de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ obtenida tras sucesivos tratamientos térmicos hasta 1100 °C. La imagen muestra una morfología irregular, con inhomogeneidades en el tamaño de partícula y con forma de plaqueta, típica de las fases Aurivillius.

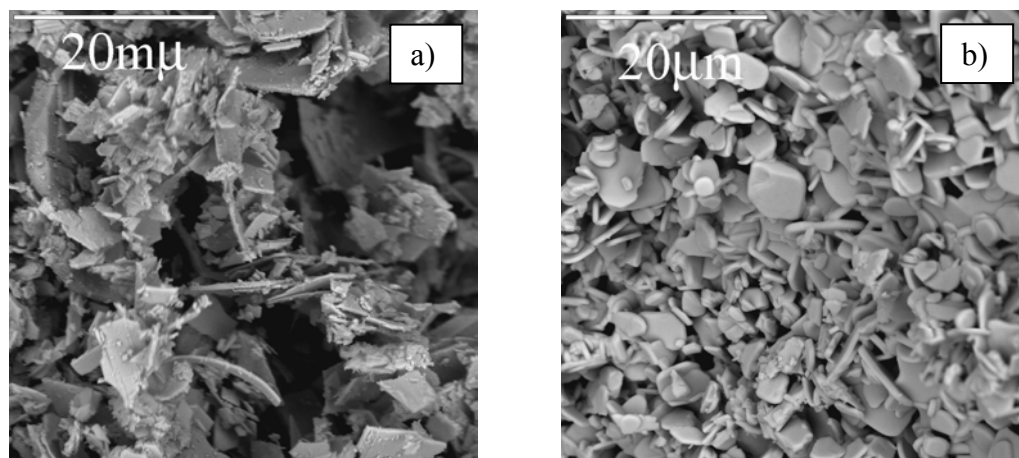


Figura 3.9. Micrografía de SEM de (a) reactivos iniciales $2Bi_2O_3+4TiO_2+SrCO_3$; y (b) la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$ sintetizada por reacción de estado sólido a $1100\text{ }^{\circ}C$.

3.3.2. Activación mecanoquímica

La molienda mecánica se lleva a cabo en el mortero vibratorio y en el planetario, durante diferentes tiempos. El estudio de la evolución y de la fase obtenida se realiza por DRX, espectroscopía Raman y SEM.

3.3.2.1. Mortero vibratorio. Reactivo inicial $SrCO_3$

Los reactivos iniciales son Bi_2O_3 , TiO_2 y $SrCO_3$, y se tratan mecánicamente en el mortero vibratorio. Posteriormente, el precursor se trata térmicamente y se analiza por diversas técnicas de caracterización.

3.3.2.1.1 Tratamiento mecánico

Los difractogramas de la evolución durante la molienda se presentan en la Figura 3.10. Durante la molienda, los picos correspondientes a los reactivos disminuyen en intensidad y se ensanchan, mostrando que el tamaño de partícula se reduce. El reactivo que más tiempo requiere para reducir su tamaño de partícula es el $SrCO_3$, cuyo pico aún se observa después de transcurridas 72 horas de molienda. Si la muestra se trata mecánicamente hasta un total de 168 horas, se obtiene un precursor amorfo a la DRX.

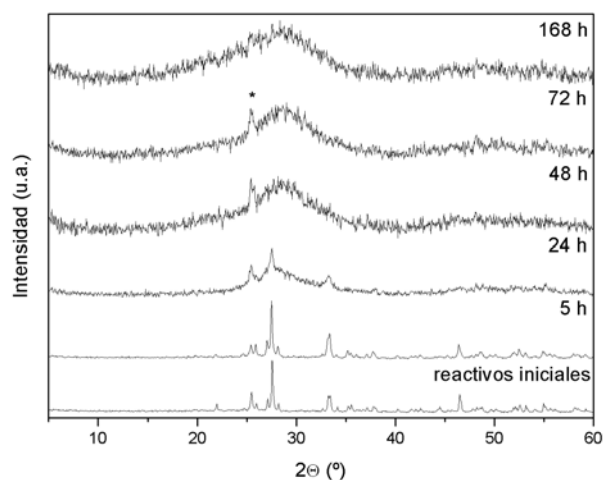


Figura 3.10. Diagramas de DRX de la evolución de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$ durante el tratamiento mecánico en el mortero vibratorio, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. (* = SrCO_3).

En la micrografía de SEM se observa que el precursor amorfo (Figura 3.11) presenta un aspecto homogéneo, formado por partículas esféricas de 120 nm de diámetro medio, un tamaño mucho menor que el de los reactivos de partida (ver Figura 3.9a).

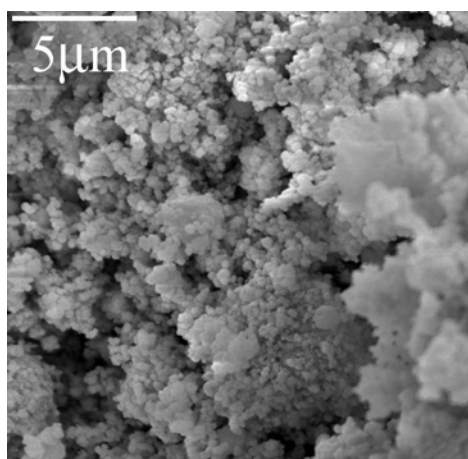


Figura 3.11. Micrografía de SEM del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

3.3.2.1.2 Tratamientos térmicos

El precursor obtenido se analiza mediante ATD, TG, y el análisis de los gases desprendidos durante el proceso de calentamiento, por espectroscopía de masas. Las gráficas se muestran en la Figura 3.12.

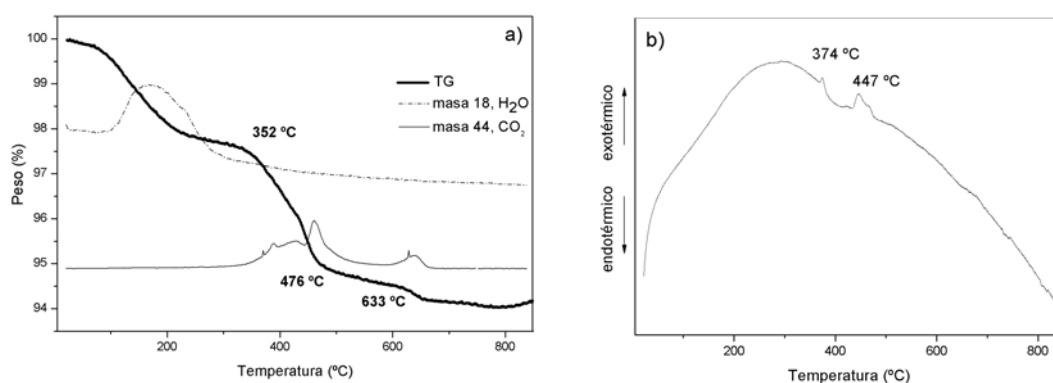


Figura 3.12. Curvas del análisis térmico: a) TG y análisis de los gases desprendidos y b) ATD, del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$, para la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$.

La curva del TG del precursor amorfo muestra tres pérdidas de peso (Figura 3.12a). Del análisis de masas se concluye que se desprende agua y CO₂ durante el calentamiento. La primera rampa se debe a la pérdida de agua. Las dos últimas a la eliminación de CO₂ proveniente del SrCO₃: en un primer paso (352 – 476 °C) se desprende un 3.0 % del peso total y en el segundo paso (476 – 633 °C) el desprendimiento de CO₂ finaliza (0.8 %). El porcentaje total de CO₂ desprendido es de 3.8 %, que concuerda bastante bien con el 3.2 % teórico. En la gráfica correspondiente al ATD del precursor se observan dos picos exotérmicos en el calentamiento a 374 y 447 °C (Figura 3.12b), mientras que en el enfriamiento no aparecen picos.

Los experimentos de DRX a temperaturas variables se realizan con el fin de conocer la evolución cristalográfica del precursor (Figura 3.13), permitiendo explicar los diferentes efectos observados mediante análisis térmico. Así, coincidiendo con el pico exotérmico del ATD a 374 °C, se observa que el precursor activado ha sufrido una transformación a 400 °C. La estructura formada es tipo fluorita,¹⁶⁸ con una relación relativa indeterminada de los elementos Bi-Sr-Ti-O. La formación de otra fase se manifiesta en el difractograma a 500 °C y se corresponde con el segundo pico que aparece en el ATD a 447 °C. Se trata de la cristalización de una mezcla de

fases Aurivillius ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$). La fase fluorita y las fases Aurivillius coexisten hasta 700 °C, temperatura a la cual desaparece el pico de SrCO_3 a $25.40^\circ 2\Theta$, que está presente desde los 200 °C. Esta última etapa coincide con la eliminación total del CO_2 . A partir de esta temperatura, se observa cómo la muestra está únicamente constituida por la fase tipo Aurivillius $n = 4$.

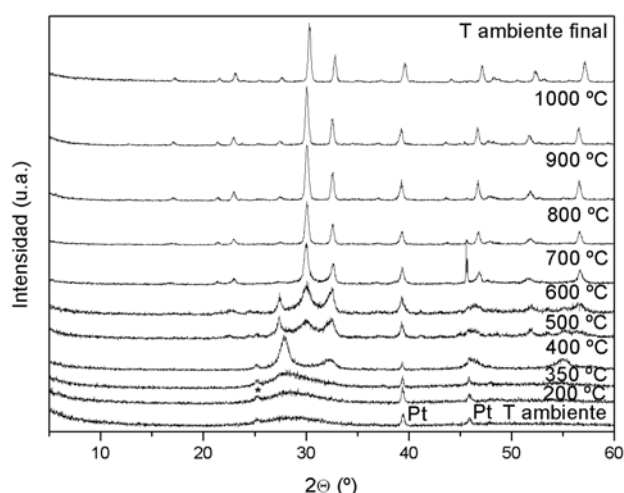
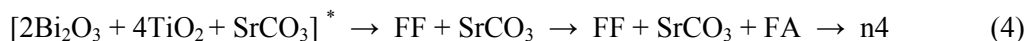


Figura 3.13. Diagramas de DRX a temperaturas variables del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. (* = SrCO_3 ; Pt = platino).

Los tratamientos térmicos cuyos resultados se recogen en la Tabla 3.1, muestran como el óxido $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, sintetizado por activación mecanoquímica, se obtiene en una única etapa y a temperaturas y tiempos de calentamiento menores que los requeridos por el método cerámico.

La fase tipo fluorita Bi-Sr-Ti-O aparece desde el tratamiento a 350 °C hasta el de 600 °C, acompañada de SrCO_3 o fases Aurivillius, pero nunca como fase única. La mezcla de fases Aurivillius, entre ellas la deseada $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, comienza a observarse al calentar los precursores a 450 °C. Así, la temperatura de formación de la fase disminuye unos 350 °C respecto al método cerámico. Por otro lado, el carbonato termina de descomponer entre 550 y 600 °C y entonces da lugar a la formación del óxido deseado puro. Los difractogramas muestran la fase $n = 4$ aislada cuando se calienta el precursor a 600 °C (1 + 4 horas). A partir de este tratamiento, el aumento del tiempo de reacción o de la temperatura incrementa la cristalinidad de la fase (ICDD-PDF

43-0973)^{38,169,170}. Estos resultados muestran un camino de formación diferente al método de estado sólido habitual. La secuencia de la reacción es la siguiente:



(* = reactivos activados; FF = Fase tipo fluorita; FA = Fases Aurivillius; n4 = $Bi_4SrTi_4O_{15}$).

Tabla 3.1. Fases identificadas por DRX tras los tratamientos térmicos no acumulativos del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$. Las fases mayoritarias se indican en primer lugar. (A = fase amorfa; C = $SrCO_3$; FF = fase tipo fluorita; FA = fases Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$ y $Bi_4SrTi_4O_{15}$; n4 = $Bi_4SrTi_4O_{15}$; tr = trazas).

| Temperatura / tiempo (°C / horas) | Precursor activado 168h ($2Bi_2O_3 / 4TiO_2 / SrCO_3$) |
|---------------------------------------|---|
| 300 / 1 | A+C |
| 350 / 1 | FF+C |
| 400 / 1 | FF+C |
| 450 / 1 | FF+FA+C ^{tr} |
| 500 / 1 | FF+FA+C ^{tr} |
| 550 / 1 | FF+FA |
| 600 / 1 | n4+FF ^{tr} |
| 600 / 1+4 | n4 |
| 700 / 1 | n4 |
| 800 / 1 | n4 |
| 900 / 1 | n4 |
| 1000 / 1 | n4 |
| 1000 / 12 | n4 |

Una vez conocidos por DRX los resultados de los tratamientos térmicos (Figura 3.14a), se seleccionan las muestras más relevantes para caracterizarlas por espectroscopía Raman: (i) a 350 °C, la gráfica de DRX muestra la estructura tipo fluorita acompañada de $SrCO_3$, a esta temperatura no hay restos de fase amorfa ni se han empezado a formar las fases Aurivillius; (ii) a 600 °C, según el difractograma se trata de la temperatura mínima de formación de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$ pura; (iii) a 800, 1000, 1100 °C, la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$ es pura y cada vez más cristalina.

Por espectroscopía Raman, se caracterizan un total de 6 muestras: el precursor amorfo y los cinco tratamientos térmicos mencionados. Las gráficas de los espectros Raman están representados en la Figura 3.14b.

El precursor amorfo a la DRX se ha obtenido tras un tratamiento mecánico de 168 horas, tiempo en el que, al menos, se reduce el tamaño de partícula de los reactivos iniciales. En

otras reacciones, esta etapa es suficiente para que se mecanosintetice una fase; ésta suele ser de tamaño nanométrico, por lo que a veces la fase no se distingue del diagrama amorfo mediante la DRX. En este caso, el espectro Raman correspondiente al precursor muestra pequeñas bandas que, al compararse con las de los reactivos de partida, indican que la acción mecánica ha reducido el tamaño de partícula sin formar fase nueva alguna. La alta sensibilidad de esta técnica proporciona una información acerca del precursor que la DRX no refleja.

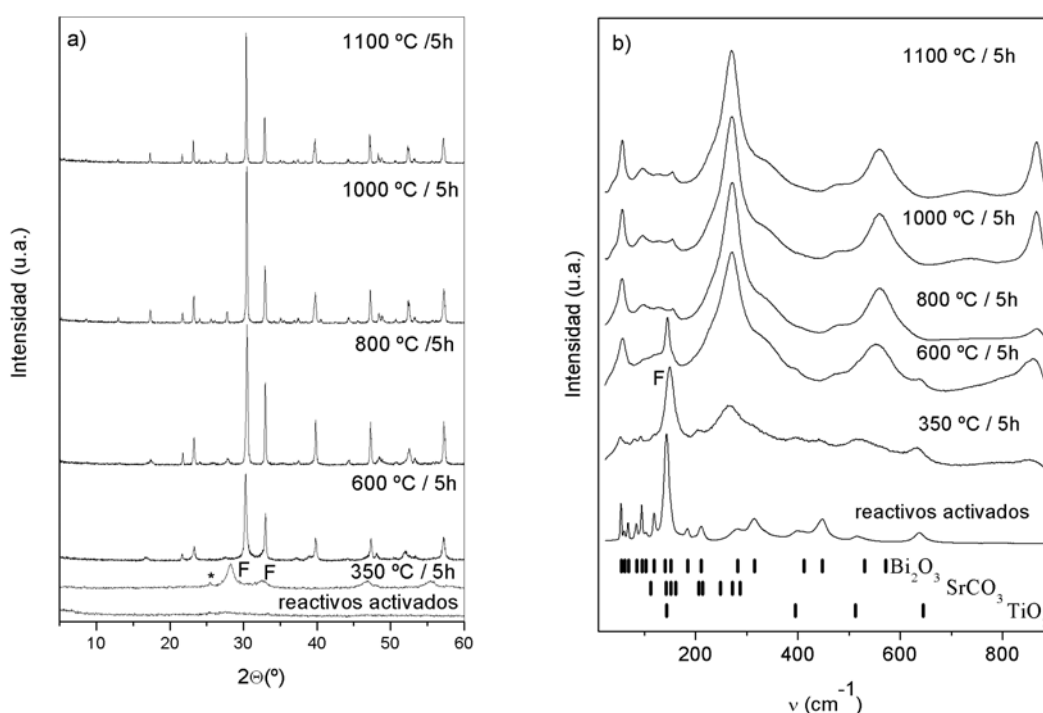


Figura 3.14. a) Diagramas de DRX; b) espectros Raman, del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, y calentado a varias temperaturas para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. (F = fase tipo fluorita, * = SrCO_3).

El espectro a 350 °C corrobora el cambio en la estructura de la muestra: la formación de la fase tipo fluorita Bi-Sr-Ti-O. Al calentar el precursor a 600 °C el diagrama de DRX indica (Figura 3.14a) que la fase con $n = 4$ está formada y aislada, mientras que en el espectro Raman se detecta que aún queda fase fluorita (Figura 3.14b). Es una evidencia de que la fase Aurivillius no está aislada a esa temperatura, es más, se puede intuir en el difractograma por la anchura de la base de los picos a 30.74 y 32.66° (2θ). El precursor tratado a 800 °C presenta la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ aislada y cristalina. Cada uno de los picos del difractograma se ajusta a la ficha ICDD-PDF 43-0973 y la posición de las bandas de Raman coinciden con los estudios

bibliográficos^{53,171}. Los espectros de los precursores calentados a 1000 y 1100 °C muestran picos más estrechos y de mayor intensidad que los de 800 °C, las bandas que se encuentran a 57 y 866 cm^{-1} son las que mejor lo reflejan. Los resultados demuestran que al aumentar la temperatura del tratamiento, el tamaño de partícula crece y la fase es más cristalina, aunque la diferencia entre 1000 y 1100 °C no sea muy significativa.

Además, en las gráficas de espectroscopía Raman donde aparece la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$ pura se observa, aunque con dificultad debido a su posición, el modo blando a 24 cm^{-1} de desplazamiento¹⁷². Lo que significa que la fase estudiada es la ferroeléctrica.

La caracterización por SEM da una visión de la morfología, tamaño y distribución de las partículas. Las micrografías del precursor activado, sometido a los tratamientos térmicos de 350, 400, 600, 800, 1000 y 1100 °C, se presentan en la Figura 3.15. En el precursor amorfo calentado a 350 °C (Figura 3.15a), las partículas muestran un tamaño (130 nm) y forma similar al precursor (Figura 3.11), no pudiendo distinguirse la fase tipo fluorita Bi-Sr-Ti-O, presente en la muestra. El precursor calentado a 400 °C presenta a la DRX un diagrama igual al tratamiento anterior de 350 °C, sin embargo, es a esta temperatura donde la fase fluorita se distingue en la micrografía. Ésta es cristalina y presenta un aspecto en forma de plaquetas y junto a ella hay agregados esféricos de 280 nm (Figura 3.15b). La micrografía a 600 °C (Figura 3.15c) muestra aglomerados casi esféricos formados con partículas con un tamaño de 120 nm aproximadamente, y no se encuentran restos cristalinos de la fase fluorita detectada por espectroscopía Raman. A esta temperatura, la muestra está formada principalmente por $Bi_4SrTi_4O_{15}$, a pesar de que la muestra no presenta el aspecto típico de las fases Aurivillius. A 800 °C la micrografía muestra partículas esféricas y, en algunas, se intuye una ligera variación en la morfología, el rango de tamaños de partícula es amplio, de 170 a 510 nm (Figura 3.15d). El cambio morfológico y el crecimiento de partícula se observan con claridad en la Figura 3.15e, correspondiente al precursor calentado a 1000 °C. La fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$ tiene el aspecto típico de las fases Aurivillius: se trata de cristalitos con forma de plaqueta, donde el plano ab crece considerablemente respecto al eje c . El espesor de las plaquetas es de 250 nm y el tamaño en las otras dos direcciones varía desde 940 nm a 3 μm . A 1100 °C la fase presenta un aspecto similar al tratamiento anterior, pero con unas dimensiones mayores, las partículas crecen hasta alcanzar tamaños de 2.2 hasta 7 μm y con espesores de 300 nm (Figura 3.15f). Los cristales aumentan su tamaño en un 130 %.

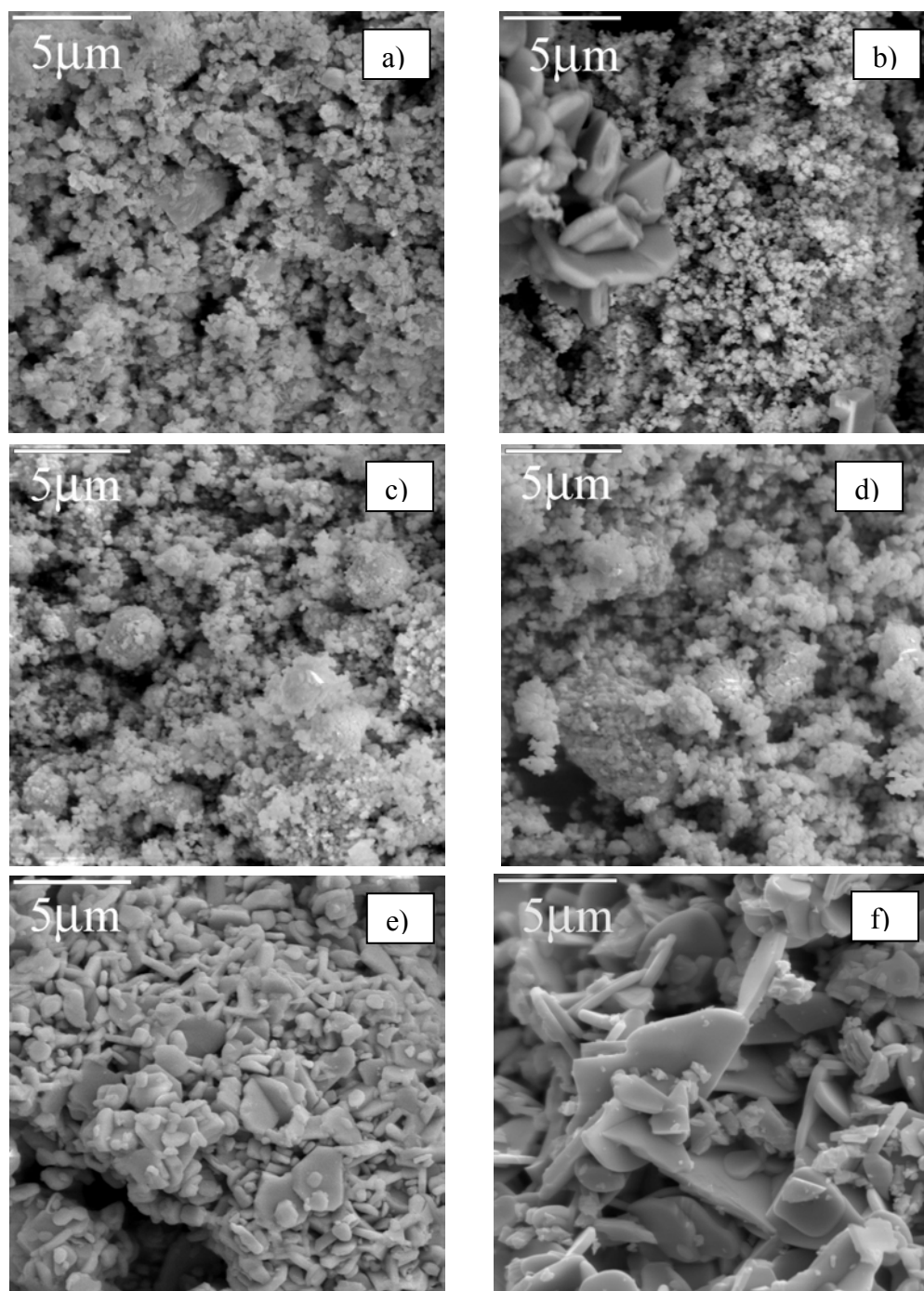


Figura 3.15. Micrografía de SEM del precursor en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos $2\text{Bi}_2\text{O}_3+4\text{TiO}_2+\text{SrCO}_3$ y calentado a (a) $350\text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$; (b) $400\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$; (c) $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$; (d) $800\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$; (e) $1000\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$; (g) $1100\text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

3.3.2.2. Mortero planetario. Reactivo inicial $SrCO_3$

Los reactivos iniciales Bi_2O_3 , TiO_2 y $SrCO_3$, igual que en el caso precedente, son tratados mecánicamente, esta vez en un mortero planetario, durante diferentes tiempos de molienda. Luego, se tratan térmicamente y se caracterizan.

3.3.2.2.1. Tratamiento mecánico

Los reactivos se someten a tratamiento mecánico hasta que alcanzan un aspecto amorfo a la DRX (Figura 3.16). La evolución durante la molienda es similar a la que se produce en el mortero vibratorio, pero se completa en tiempos mucho más cortos.

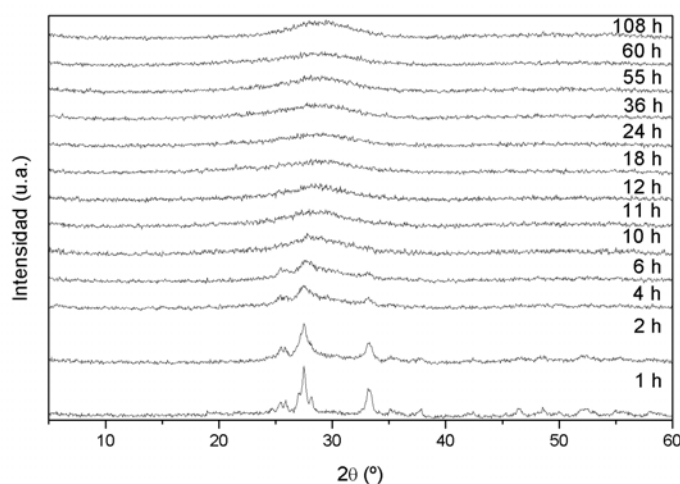


Figura 3.16. Diagramas de DRX de la evolución de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$ durante el tratamiento mecánico en el mortero planetario, para la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$.

Para observar la influencia del tiempo del tratamiento mecánico en la síntesis del óxido $Bi_4SrTi_4O_{15}$, los precursores activados se estudian tras 12 y 108 horas de molienda. A las 12 horas de molienda la mezcla de reactivos es amorfa a la DRX. Con el fin de obtener la fase deseada por mecano-síntesis, se realiza una segunda prueba con un tratamiento mecánico más largo. Los reactivos se muelen hasta un máximo de 108 horas y los resultados indican que durante el proceso no ocurre ninguna transformación aparente: la mezcla permanece en estado amorfo según la DRX, es decir, no hay mecano-síntesis.

El estudio por SEM muestra el aspecto de los dos precursores (Figura 3.17). La morfología del precursor amorfo molido durante 12 horas consiste en partículas esféricas de

unos 250 nm de diámetro, formando pequeños aglomerados (Figura 3.17a), mientras que la muestra activada 108 horas está compuesta también por esferas de 210 a 300 nm sin aglomerados (Figura 3.17b).

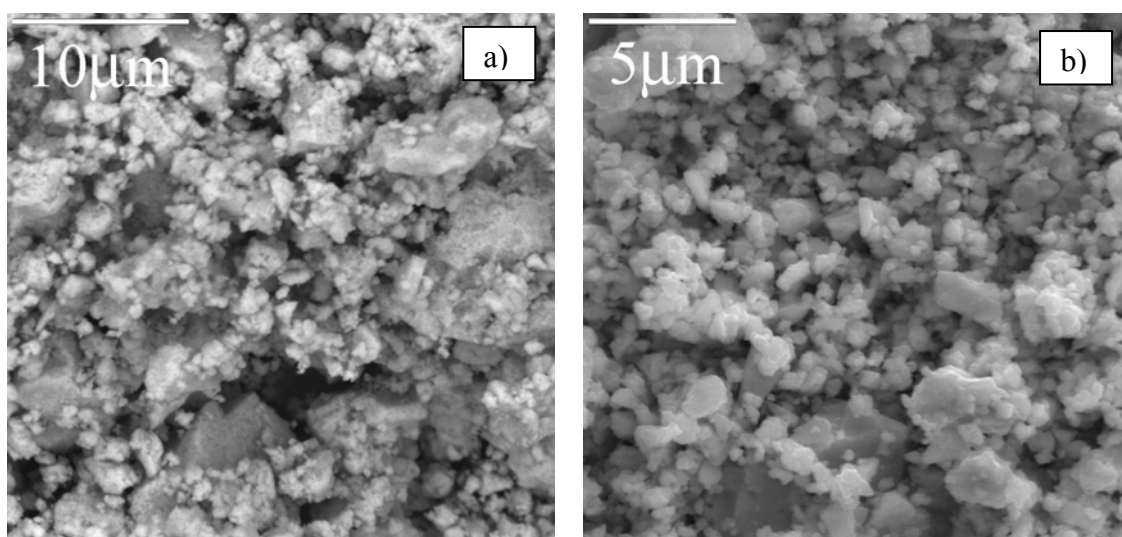


Figura 3.17. Micrografías de SEM de los precursores activados en el mortero planetario durante a) 12 h y b) 108 h, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

Además, las muestras se caracterizan mediante un estudio por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) (Figuras 3.18a-b), cuyo análisis elemental revela que la composición de las partículas de ambos precursores es de 45-46 % de Bi, 45-46 % de Ti y 8.7-9.5 % de Sr. Los resultados se corresponden con la relación teórica de los elementos metálicos de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, donde Bi/Ti/O es igual a 4/4/1, es decir, 44 % de Bi, 44 % de Ti y 11 % de Sr. Por otro lado, los análisis ponen de manifiesto la ausencia de Fe en la composición (6.4 KeV), impureza que podría haberse incorporado durante el tratamiento mecánico.

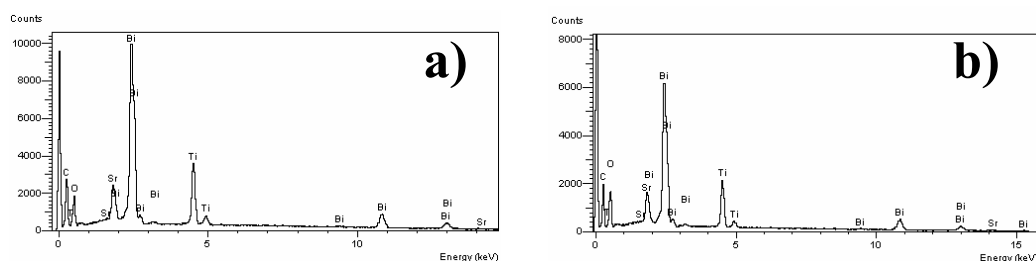


Figura 3.18. Diagramas de EDX de los precursores activados en el mortero planetario durante a) 12 h y b) 108 h, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

La última prueba realizada con objeto de mecosintetizar la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$ a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$, consiste en someter a los reactivos iniciales a un tratamiento mecánico en el planetario con una velocidad de giro de 600 rpm, muy superior a la habitual. Los resultados se muestran en la Figura 3.19. Tal y como se puede observar, en tan sólo 1 hora ocurre una reacción. La fase que se forma desde la primera hora, y que tras 7 horas de molienda es cristalina, es bismuto metálico (ICDD-PDF 44-1246). Por lo tanto, al aumentar la velocidad de giro, no solo no se produce la mecosíntesis del óxido, sino que se induce la reducción del Bi (III).

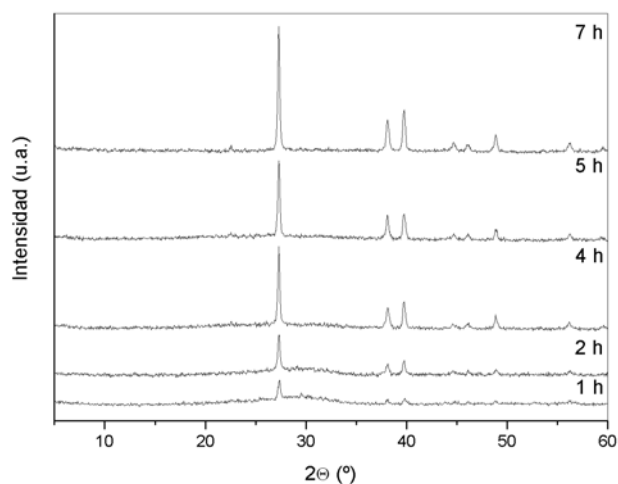


Figura 3.19. Diagramas de DRX de la evolución de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$ durante el tratamiento mecánico en el mortero planetario, con una velocidad de giro de a 600 rpm, para la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$.

Puesto que los resultados obtenidos indican que el aumento de la velocidad de giro no mejora la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$, a partir de este punto sólo se hará referencia a los precursores amorfos preparados a 200 rpm.

3.3.2.2.2. Tratamientos térmicos

Los análisis térmicos del precursor amorfo a partir de $SrCO_3$ molido durante 12 horas son similares a los del precursor del mortero vibratorio (168 horas de molienda). El ATD muestra dos picos exotérmicos y uno endotérmico a 366, 471 y 649 °C, respectivamente (Figura 3.20a). La curva de TG muestra una pérdida de masa pronunciada, entre 560 y 693 °C que coincide con el pico endotérmico del diagrama de ATD y corresponde a la eliminación del CO_2 .

En cambio, en la muestra molida 108 horas el ATD presenta un comportamiento diferente (Figura 3.20b.), pues sólo aparece un pico exotérmico (482 °C) seguido de otro endotérmico (694 °C). Este último es debido al desprendimiento del CO₂, pues coincide con la pérdida de masa de la curva del TG.

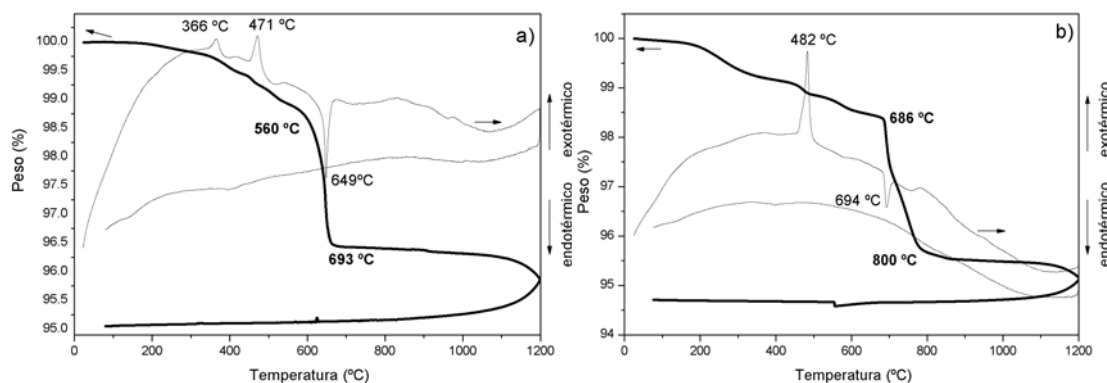


Figura 3.20. Curvas del análisis térmico: TG y ATD de los precursores activados en el mortero planetario durante a) 12 y b) 108 h, a partir de los reactivos iniciales $2\text{BiO}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$ para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

Los estudios de los precursores por DRX a temperaturas variables (Figura 3.21) permiten explicar los datos recogidos en los análisis térmicos de los mismos.

Las evoluciones de los precursores son diferentes en función del tiempo de molienda, y se distinguen dos tipos de casos:

- i) El precursor donde la fase Aurivillius se obtiene a través de una fase intermedia, la fase fluorita Bi-Sr-Ti-O. En el caso del precursor activado durante 12 horas, el primer pico detectado por ATD corresponde a la formación de esta fase y el segundo a la de los óxidos tipo Aurivillius ($n = 3$ y $n = 4$).
- ii) El precursor que solamente presentan un pico exotérmico en la curva de ATD. La síntesis a partir del precursor molido 108 horas transcurre por un camino de formación diferente, pues a partir del precursor amorfo se forman las fases Aurivillius entre 450 y 500 °C, sin que haya tenido lugar la síntesis intermedia de la fase fluorita.

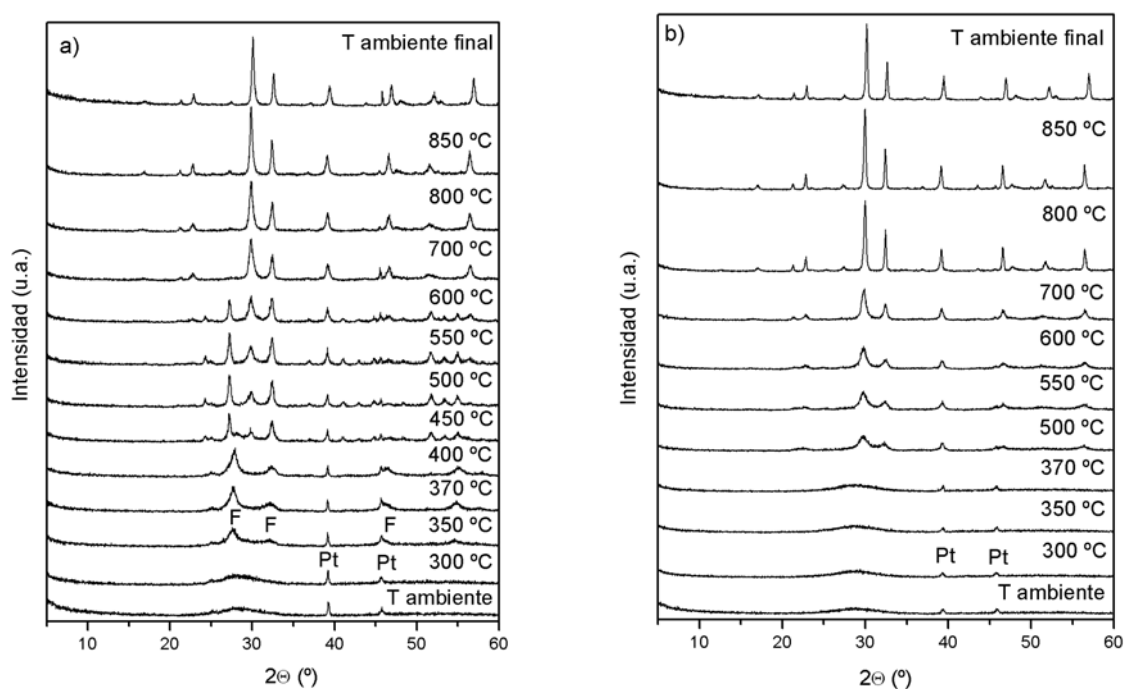


Figura 3.21. Diagramas de DRX a temperaturas variables de los precursores activados en el mortero planetario durante a) 12 y b) 108 h, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$, para la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$. (F = fase tipo fluorita; Pt = platino).

Con el fin de intentar aislar la fase fluorita intermedia a partir el precursor molido durante 12 horas, se realizan una serie de tratamientos térmicos no acumulativos (Tabla 3.2). Al igual que sucedía con el precursor del mortero vibratorio, en este caso tampoco se pudo aislar la fase fluorita pura que siempre aparece acompañada de carbonato de estroncio o fases Aurivillius. Las fases tipo Aurivillius empiezan a cristalizar a 450 °C, y es al calentar el precursor a 600 °C cuando el óxido $Bi_4SrTi_4O_{15}$ se distingue del resto en la mezcla de fases. A partir de los 800 °C la cristalinidad va aumentando. El camino de reacción es el mismo que se indicó en la ecuación (4).

En los tratamientos térmicos no acumulativos del precursor activado durante 108 horas, las fases Aurivillius aparecen a 450 °C y la fase fluorita no se identifica por DRX (Tabla 3.2). La fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$ se aísla a 600 °C y aumentando la temperatura se obtiene con una mayor cristalinidad. El camino de reacción de este precursor es diferente a los anteriores (3) y (4), en este caso sigue la secuencia:



(* = reactivos activados 108 h; FA = Fases Aurivillius; n4 = $Bi_4SrTi_4O_{15}$).

Tabla 3.2. Fases identificadas por DRX tras tratamientos térmicos no acumulativos de los precursores activados en el mortero planetario durante 12 h y 108 h, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. Las fases mayoritarias aparecen en primer lugar. (A = fase amorfa; C = SrCO_3 ; FF = fase tipo fluorita; FA = fases Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$; n3 = $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; n4 = $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$; tr = trazas).

| Temperatura / tiempo (°C / horas) | Precursor activado 12h $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$ | Precursor activado 108h $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$ |
|--------------------------------------|--|---|
| 300 / 1 | A+C ^{tr} | A |
| 350 / 1 | FF+C ^{tr} | A |
| 450 / 1 | FF+FA+C ^{tr} | FA |
| 550 / 1 | FA+FF | n4+ n3 ^{tr} |
| 600 / 1 | n4+ n3 ^{tr} +FF ^{tr} | n4 |
| 800 / 1 | n4 | n4 |
| 1000 / 1 | n4 | n4 |
| 1050 / 1 | n4 | n4 |

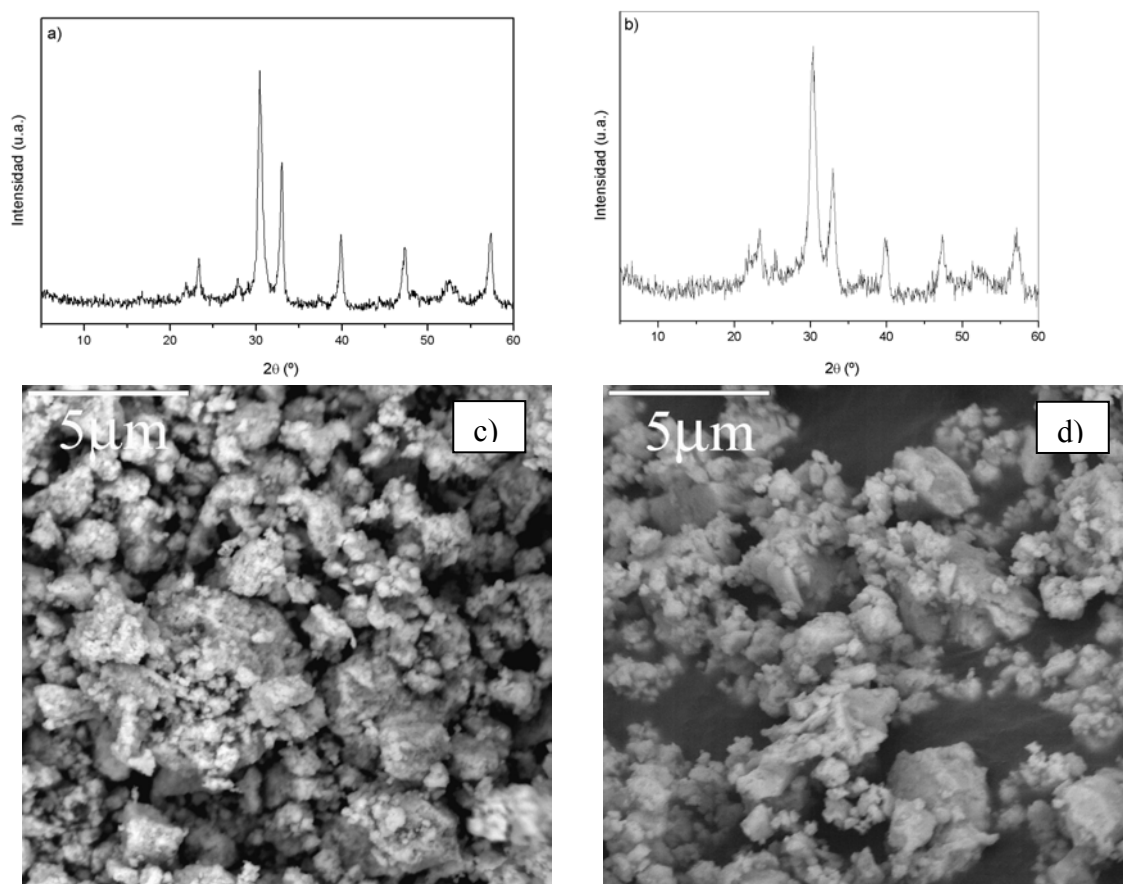


Figura 3.22. Diagramas de DRX de los precursores activados en el mortero planetario, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, durante a) 12 h y calentados a 600 °C y b) 108 h y calentados a 550 °C. Imagen de SEM de los productos anteriores, c) micrografía de (a) y d) micrografía de (b).

Hay una temperatura mínima en la que el óxido $Bi_4SrTi_4O_{15}$ se distingue de las demás fases Aurivillius y, además, es la mayoritaria. En el caso del precursor molido durante 12 horas es $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.22a) y en el del molido durante 108 horas es $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.22b). Las micrografías de SEM de los precursores calentados a esas temperaturas se muestran en las Figuras 3.22c-d. El tamaño de partícula es variado, y en ambos casos son agregados de partículas casi esféricas. En el precursor molido durante 12 horas y calentado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se pueden encontrar partículas de hasta 300 nm (Figura 3.22c), y en el caso del precursor molido durante 108 horas y calentado a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 250 nm (Figura 3.22d).

3.3.2.3. Uso del reactivo inicial SrO

Los reactivos iniciales son Bi_2O_3 , TiO_2 y SrO , y se someten a un tratamiento mecánico en los morteros vibratorio y planetario. Igual que en el caso anterior, los precursores son tratados térmicamente y analizados por diversas técnicas de caracterización.

3.3.2.3.1. Mortero vibratorio

El tratamiento mecánico al que se someten los reactivos iniciales en el mortero vibratorio dura, como en el caso anterior, 168 horas. Los difractogramas de la molienda se muestran en la Figura 3.23.

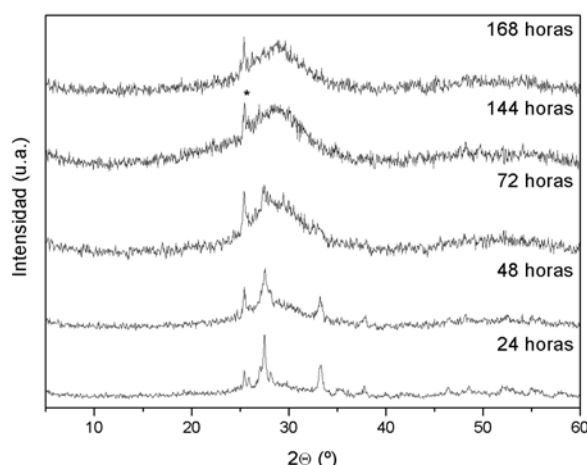


Figura 3.23. Diagramas de DRX de la evolución de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$ durante el tratamiento mecánico en el mortero vibratorio, para la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$. (* = $SrCO_3$).

En la evolución se refleja un comportamiento similar al tratamiento mecánico de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, pues, además de que los picos disminuyan en intensidad y se ensanchen durante el tratamiento, se observa un pico hacia $2\Theta = 25.40^\circ$, el cual corresponde a la formación de SrCO_3 , lo que significa que el SrO se ha carbonatado. Tras 168 horas de molienda, el precursor formado presenta un difractograma de aspecto amorfo, con restos identificables de SrCO_3 .

La micrografía de SEM muestra la disminución del tamaño de partícula (150 nm) aunque no es posible distinguir el SrCO_3 (Figura 3.24).

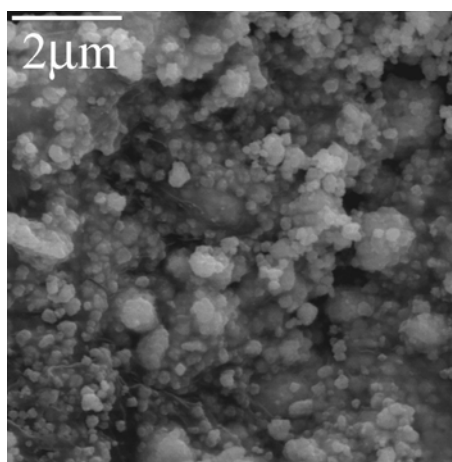


Figura 3.24. Micrografía de SEM del precursor activado en el mortero vibratorio a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrO}$ durante 168 h, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

Las gráficas que se muestran en la Figura 3.25 reportan los resultados de los análisis térmicos (ATD y TG) de este precursor, así como de los gases desprendidos durante el proceso de calentamiento. La gráfica del TG muestra dos pérdidas de peso (Figura 3.25a): una primera que corresponde a la pérdida de agua adsorbida durante el tratamiento mecánico, seguida de otra más pequeña, hacia 400°C , que se debe a la eliminación de CO_2 , lo que confirma que el SrO se carbonata durante la molienda. En la gráfica correspondiente al ATD (Figura 3.25b), se observan dos picos exotérmicos a temperaturas similares a las del precursor formado a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$.

La evolución estructural con la temperatura, estudiada mediante DRX a temperaturas variables, se recoge en la Figura 3.26. Hacia 400°C se forma la fase tipo fluorita Bi-Sr-Ti-O que a partir de 500°C coexiste con los óxidos tipo Aurivillius, hasta 700°C . A esa temperatura se pierde todo el CO_2 del óxido de estroncio carbonatado. Así, podemos concluir que los picos

exotérmicos de la curva de ATD son debidos a la cristalización de una nueva fase metaestable tipo fluorita y de distintas fases Aurivillius.

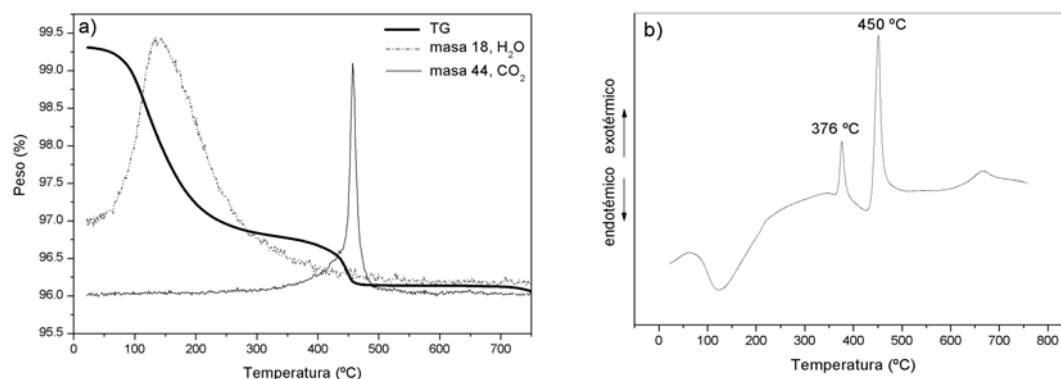


Figura 3.25. Curvas del análisis térmico: a) TG, y análisis de los gases desprendidos y b) ATD, durante el calentamiento del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$, para la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$.

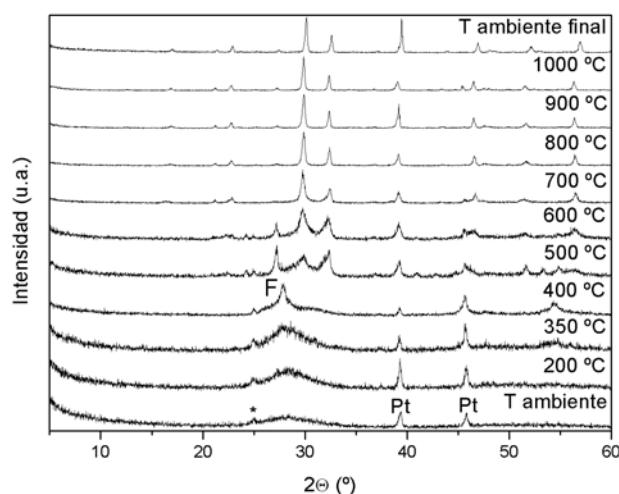


Figura 3.26. Diagramas de DRX a temperaturas variables del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$, para la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$. (* = $SrCO_3$; F = fase tipo fluorita; Pt = platino).

Los resultados de los tratamientos térmicos, no acumulativos, del precursor activado se muestran en la tabla (Tabla 3.3). La secuencia de la reacción, desde el precursor mecanoactivado hasta la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$ sintetizada, es similar a la del precursor preparado, también en el mortero vibratorio, a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$. Hacia 350 °C se forma la fase tipo fluorita Bi-Sr-Ti-O, y a 450 °C se forma también una mezcla de fases tipo Aurivillius,

esta mezcla permanece hasta los 600 °C. A partir de esta temperatura la fase deseada se consigue aislada.

Tabla 3.3. Fases identificadas por DRX tras los tratamientos térmicos no acumulativos del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrO}$. Las fases mayoritarias están indicadas en primer lugar. (A = fase amorfa; C = SrCO_3 ; FF = fase tipo fluorita; FA = fases Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$; n4 = $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$; tr = trazas).

| Temperatura / tiempo (°C / horas) | Precursor activado 168 h ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrO}$) |
|--------------------------------------|---|
| 300 / 1 | A+C |
| 350 / 1 | FF+C ^{tr} |
| 400 / 1 | FF+C ^{tr} |
| 450 / 1 | FF+FA+C ^{tr} |
| 500 / 1 | FA+FF+C ^{tr} |
| 550 / 1 | FA+FF+C ^{tr} |
| 600 / 1 | n4+FF |
| 600 / 1+4 | n4 |
| 700 / 1 | n4 |
| 800 / 1 | n4 |
| 900 / 1 | n4 |
| 1000 / 1 | n4 |
| 1000 / 12 | n4 |

En la Figura 3.27 se recogen los diagramas de DRX de las muestras tratadas térmicamente a 350, 450, 600, 700, 800 y 1000 °C, durante 1 hora. El precursor calentado a 350 °C está constituido por la fase tipo fluorita junto con SrCO_3 ; ambas fases permanecen a 450 °C, donde las fases tipo Aurivillius comienzan a aparecer. En el difractograma del precursor calentado a 700 °C durante tan sólo una hora, la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ está aislada.

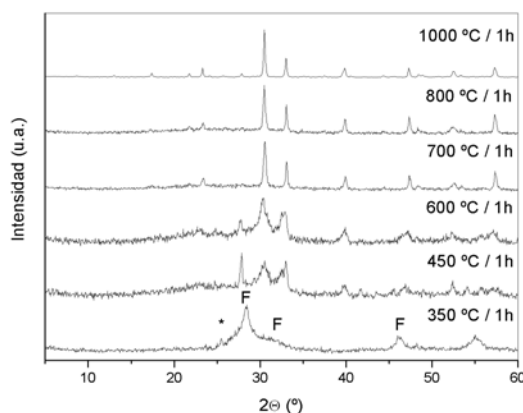


Figura 3.27. Diagramas de DRX del precursor activado en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrO}$, calentados a temperaturas variables, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. (F = fase tipo fluorita, C = SrCO_3).

Las micrografías de SEM de la Figura 3.28 muestran la evolución morfológica desde el precursor activado hasta la fase ya formada. Las partículas del precursor calentado a 350 °C presentan un aspecto equiaxial, de 150 nm. El tamaño de partícula aumenta ligeramente al calentarlo a 600 °C (170 nm) y se forman aglomerados casi esféricos. Es a 800 °C cuando se aprecia un cambio importante en la morfología del material, observándose partículas esféricas (170 nm) que se unen, dando lugar al crecimiento del cristal, además comienza a intuirse las plaquetas típicas de las fases Aurivillius. Al calentar el precursor a 1000 °C, la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$ presenta ese aspecto característico, con espesores de hasta 250 nm y dimensiones basales entre 1 y 3 μm .

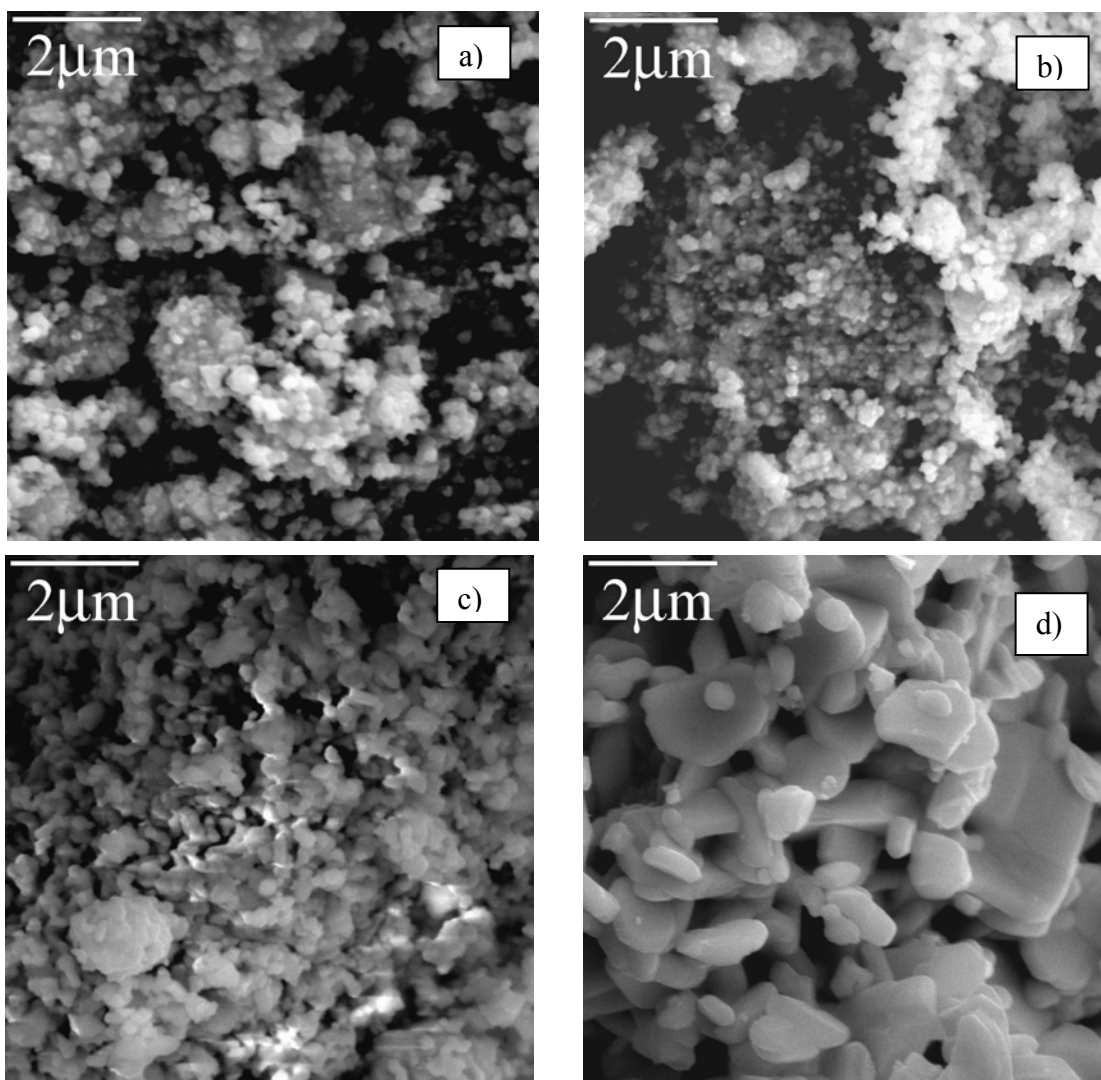


Figura 3.28. Micrografías de SEM del precursor amorfo $2Bi_2O_3+4TiO_2+SrO$ calentado a: (a) 350°C/5h; (b) 600°C/1h; (c) 800°C/1h; y (d) 1000°C/1h, para la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$.

3.3.2.3.2. Mortero planetario

En el apartado anterior se describe la muestra tratada en el mortero vibratorio con SrO, y se observa que se carbonata durante el tratamiento mecánico. Puesto que en el mortero planetario se emplean tiempos de molienda más cortos que en el vibratorio, quizá pueda evitarse que el SrO se carbonate, lo que mejoraría la síntesis de la fase con $n = 4$.

La mezcla con SrO es amorfa a la DRX a las 12 horas de tratamiento mecánico (Figura 3.29), tal y como ocurre en el tratamiento con SrCO₃. Al igual que antes, se ha hecho una segunda prueba para ver si la mecano síntesis puede tener lugar al aumentar el tiempo de molienda. Tras ser activados los reactivos iniciales durante 90 horas, la fase no evoluciona, el precursor sigue siendo amorfo a la DRX.

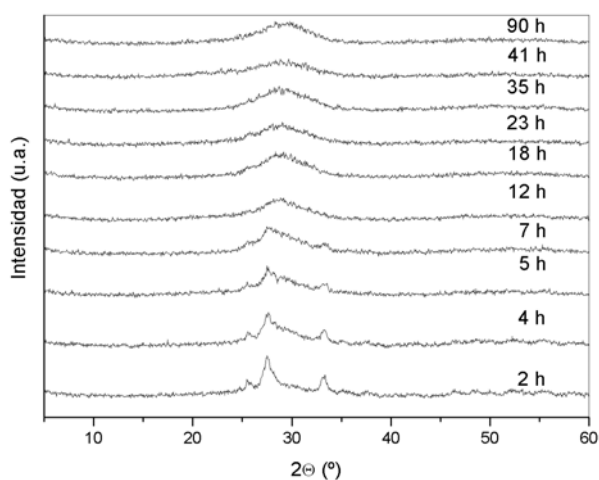


Figura 3.29. Diagramas de DRX de la evolución de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrO}$ durante el tratamiento mecánico en el mortero planetario, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

La Figura 3.30a muestra los análisis térmicos del precursor molido durante 12 horas. La gráfica del ATD presenta dos picos exotérmicos a 368 y 432 °C, y la del TG, tras la pérdida de agua, muestra una rampa pronunciada con una pérdida de masa del 0.1 %, hacia los 420 °C, lo que podría significar que en el mortero planetario el SrO también se carbonata, aunque el difractograma no lo refleje.

En el precursor molido durante 90 horas, la curva del ATD sólo indica la presencia de un efecto exotérmico (453 °C) y la del TG no presenta la misma rampa pronunciada hacia los 400-500 °C, lo que podría indicar que en estas condiciones el SrO no se carbonata (Figura 3.30b).

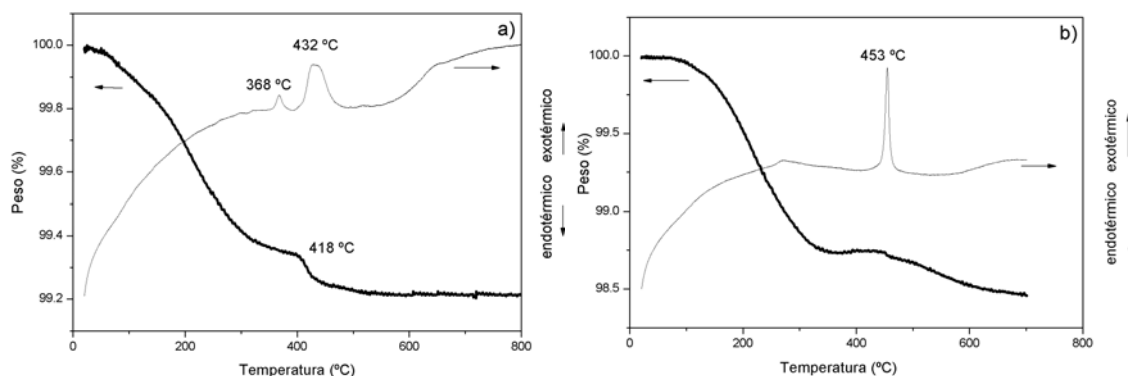


Figura 3.30. Curvas del análisis térmico (TG y ATD) de los precursores activados en el mortero planetario, a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$ durante a) 12 h y b) 90 h, para la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$.

En los diagramas de DRX a temperaturas crecientes (Figura 3.31) se refleja la influencia del tiempo de molienda en la evolución del precursor. El difractograma a 300 °C del precursor activado durante 12 horas muestra el pico característico del $SrCO_3$ (Figura 3.31a). Al aumentar la temperatura, el estudio muestra una evolución equiparable a la del precursor equivalente

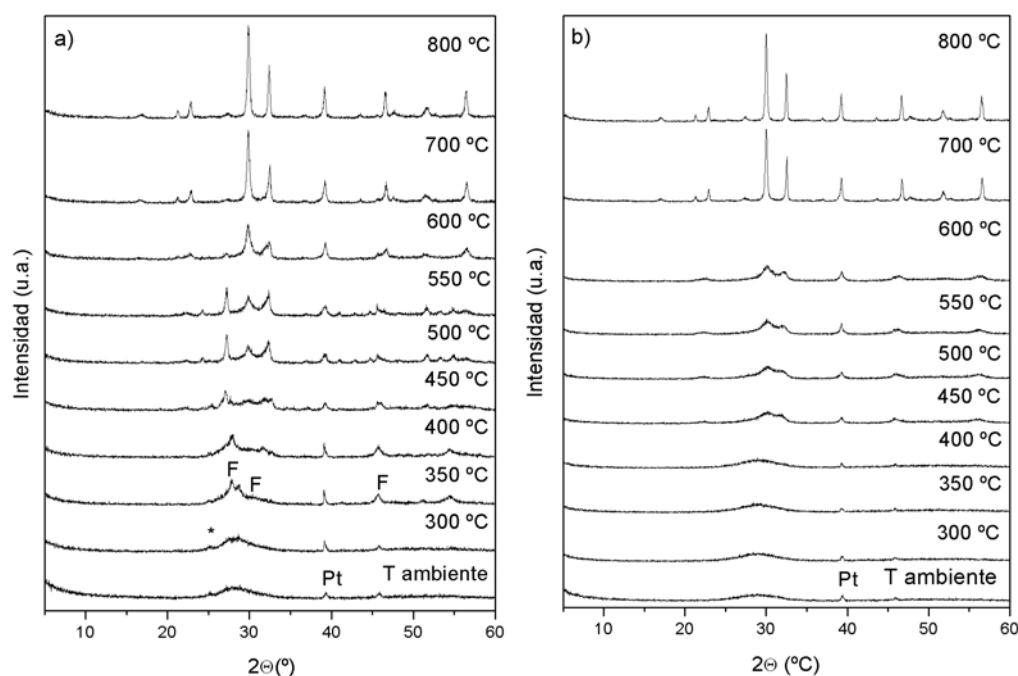


Figura 3.31. Diagramas de DRX a temperaturas crecientes de los precursores activados en el mortero planetario, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$ durante a) 12 h; b) 90 h, para la síntesis de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$. (F = fase tipo fluorita; Pt = platino; * = $SrCO_3$).

obtenido en el mortero planetario, con SrCO_3 . Por otro lado, no hay resultados que muestren que el SrO del precursor activado 90 horas esté carbonatado (Figura 3.31b), y los difractogramas muestran una evolución similar al precursor obtenido con SrCO_3 tras 108 horas de molienda en el mortero planetario.

De nuevo, se ve la influencia del tiempo de molienda al que son sometidos los reactivos iniciales: el precursor activado durante 12 horas forma la fase fluorita Bi-Sr-Ti-O y a partir de ella las fases Aurivillius; en cambio, en la evolución del activado durante 90 horas se detecta la formación de las fases Aurivillius directamente. La formación del óxido con $n = 4$ se da a temperaturas similares desde los precursores obtenidos tanto con el reactivo inicial SrO , como con SrCO_3 . Estos resultados podrían indicar que durante el tratamiento mecánico el SrO del precursor activado 90 h también se carbonata, a pesar de que no se distingue el pico correspondiente al SrCO_3 en los difractogramas. No obstante, las condiciones de síntesis de los dos precursores obtenidos en el mortero planetario a partir del SrO , no dan lugar a la formación de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ a menores temperaturas con respecto a los resultados obtenidos con el precursor del mortero vibratorio. Puesto que el SrO es un reactivo más difícil de manipular que el SrCO_3 , no se le considera el reactivo más adecuado para la síntesis del $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, ni otras fases de esta familia, por lo que se descarta su utilización.

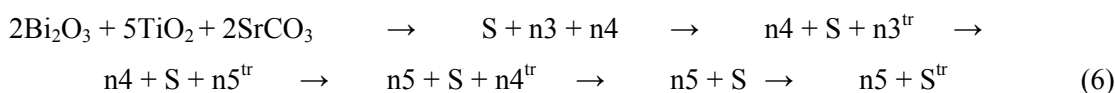
3.4. $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{16}]$ ($n = 5$)

Esta fase está estructuralmente constituida por capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ y $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{16}]$, esta última a su vez formada por la sucesión de 5 cadenas de octaedros TiO_6 en la dirección $[001]$ de la red, unidos por todos sus vértices (ver Figura 3.1).

3.4.1. Reacción en estado sólido

La reacción en estado sólido requiere tratamientos acumulativos a 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150 y 1200 °C, de 12 horas cada uno. Tras ellos se consigue sintetizar el $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, pero las intensidades y anchuras de los picos del difractograma, la volatilidad del Bi_2O_3 y la curva de TG indican que a esa temperatura comienza la descomposición del óxido, de manera que no se puede asegurar que la muestra obtenida no haya sufrido cambios estequiométricos (Figuras 3.32).

Los reactivos de partida forman, en primer lugar, la perovskita $SrTiO_3$ además de una mezcla con otras fases Aurivillius. Durante las etapas siguientes de la reacción, se llega a sintetizar el óxido que buscamos, como indica la siguiente ecuación (6):



($S = SrTiO_3$; $n3 = Bi_4Ti_3O_{12}$; $n4 = Bi_4SrTi_4O_{15}$; $n5 = Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$; $tr =$ trazas).

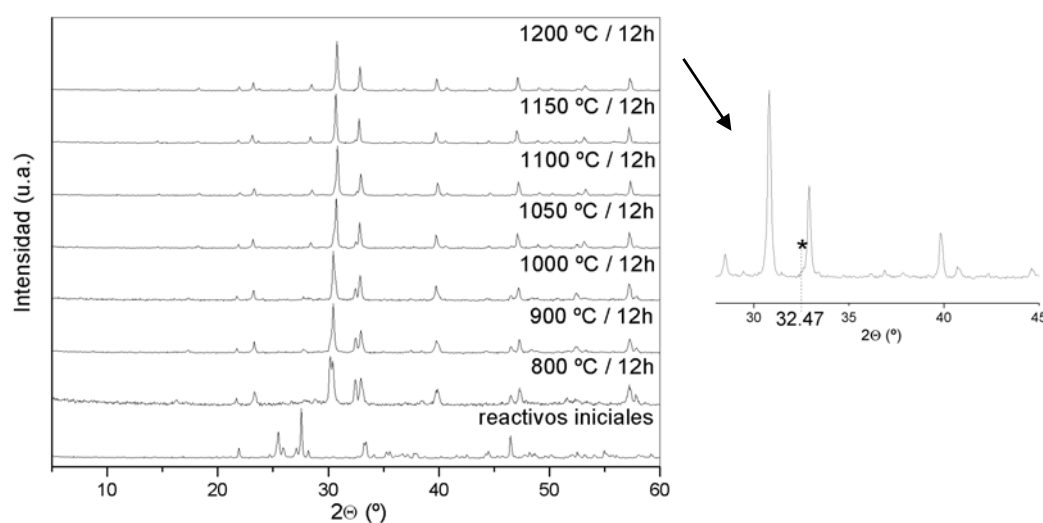


Figura 3.32. Diagramas de DRX de los productos de los tratamientos térmicos acumulativos, en la síntesis de la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ por reacción en estado sólido. (* = $SrTiO_3$).

En el diagrama de DRX a 1200 °C , ampliado a la derecha de la Figura 3.32, se observa cómo el segundo pico más intenso de $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ presenta un pequeño hombro a ángulos menores, ensanchándose en su base. El pico señalado con un asterisco corresponde a la fase $SrTiO_3$, a $32.47^\circ (2\theta)$. Este hecho parece indicar que no se ha formado $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ puro.

Los análisis térmicos realizados a la mezcla de los reactivos iniciales para la síntesis del $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ se muestran en la Figura 3.33. La gráfica del ATD presenta dos picos endotérmicos en el calentamiento que coinciden con la mayor pérdida de masa observada en la curva del TG, la cual es debida a la eliminación de CO_2 . La gráfica de TG presenta otra pérdida posterior que comienza a 1050 °C . Este efecto es poco pronunciado e indica el comienzo de la descomposición de una o varias de las fases formadas. Por ello, y de acuerdo con la conclusión obtenida del estudio por DRX a 1200 °C , parece lógico pensar en la posibilidad de que, a lo

largo del tratamiento térmico, la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ esté acompañada por otras (SrTiO_3) o de que se haya descompuesto parte de ella.

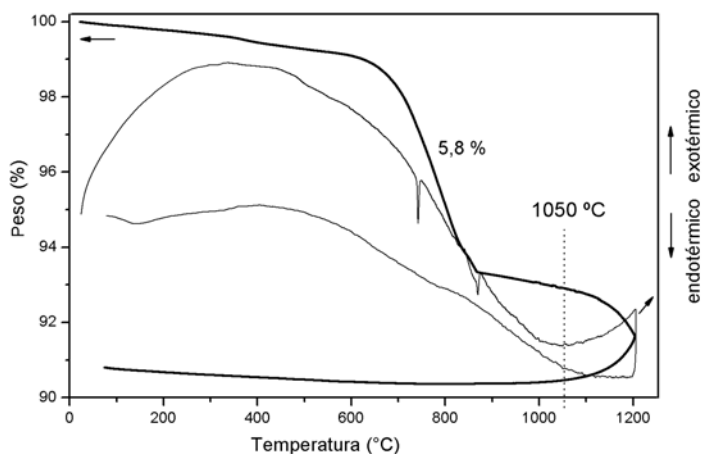


Figura 3.33. Curvas de los análisis térmicos (ATD y TG) de la mezcla de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$, utilizados para la síntesis del $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ por reacción de estado sólido.

3.4.2. Activación mecanoquímica

La molienda mecánica ha sido llevada a cabo en un mortero vibratorio y en uno planetario.

3.4.2.1. Mortero vibratorio. Reactivo inicial SrCO_3

Los reactivos iniciales Bi_2O_3 , TiO_2 y SrCO_3 , se tratan mecánicamente en el mortero vibratorio, durante diferentes tiempos, obteniéndose los resultados que se indican a continuación.

3.4.2.1.1. Tratamiento mecánico

Los resultados de la molienda mecánica de los reactivos iniciales ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$), tratados por activación mecanoquímica, se pueden observar en la Figura 3.34.

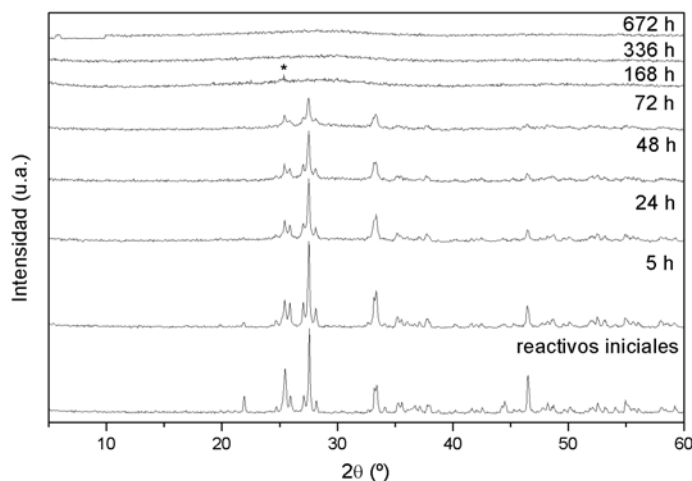


Figura 3.34. Diagramas de DRX de la evolución de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$ durante el tratamiento mecánico en el mortero vibratorio, para la síntesis de la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$. (* = $SrCO_3$).

Los precursores activados se obtienen a las 168, 336 y 672 horas de molienda, es decir, 1, 2 y 4 semanas. El precursor molido durante 1 semana se obtiene con la finalidad de comparar la influencia del mismo tratamiento mecánico, sobre dos composiciones diferentes, la que nos ocupa y la descrita en el apartado 3.3.2.1.1. de esta Memoria. Un segundo precursor, se obtiene tras 2 semanas de molienda. Y para estudiar el efecto de la molienda en el vibratorio a largo tiempo, se obtiene otro precursor activado durante 4 semanas. Todos son amorfos a la DRX excepto el que se ha activado sólo 1 semana, el cual presenta restos de $SrCO_3$.

En la micrografía de SEM (Figura 3.35) de los reactivos activados tras 1 semana de molienda, aparecen partículas de aspecto equiaxial (140 nm) que forman aglomerados. En cambio, en las micrografías de los precursores obtenidos tras 2 y 4 semanas, las partículas adoptan una forma esférica, con un tamaño medio ligeramente inferior (120 nm), también con aspecto homogéneo, y prácticamente no aglomeradas.

Como se ha visto, en el mortero vibratorio se emplean tiempos de molienda largos. Un posible problema en este tipo de tratamientos es la existencia de contaminación con Fe en los precursores, proveniente del mortero de acero empleado. Por ello, se ha analizado por EDX la muestra que más tiempo ha sido tratada en el mortero vibratorio, es decir, la de 4 semanas. El análisis elemental por EDX del precursor (Figura 3.36) no indica la presencia de impurezas de Fe.

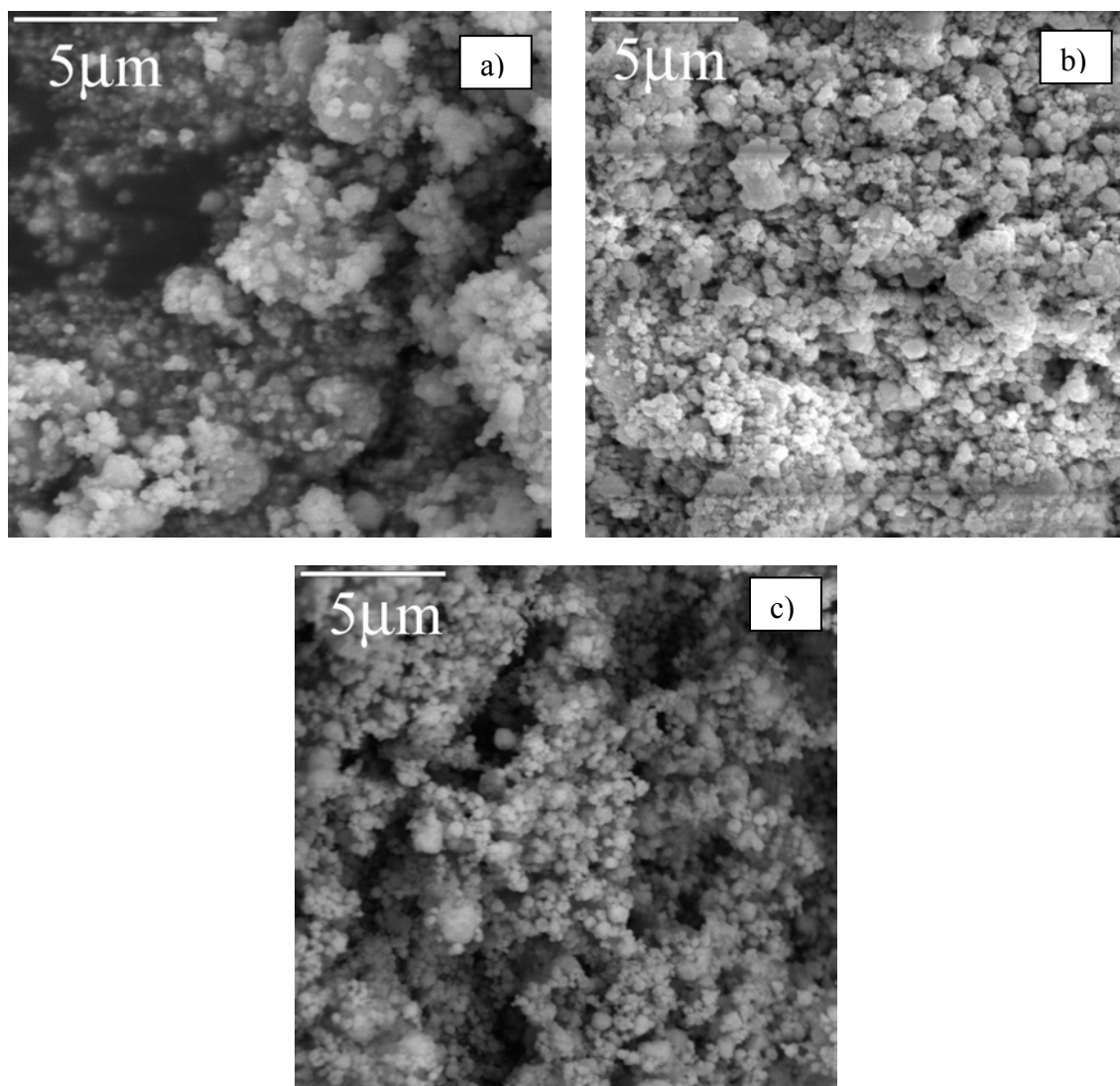


Figura 3.35. Micrografías de SEM de precursores activados en el mortero vibratorio durante a) 1, b) 2 y c) 4 semanas, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

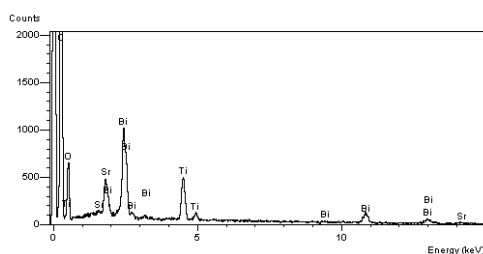


Figura 3.36. Diagramas de EDX del precursor activado en el mortero vibratorio durante 4 semanas, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

3.4.2.1.2. Tratamientos térmicos

Los análisis térmicos de las diferentes muestras, en función de los tiempos de molienda empleados, se presentan en Figura 3.37.

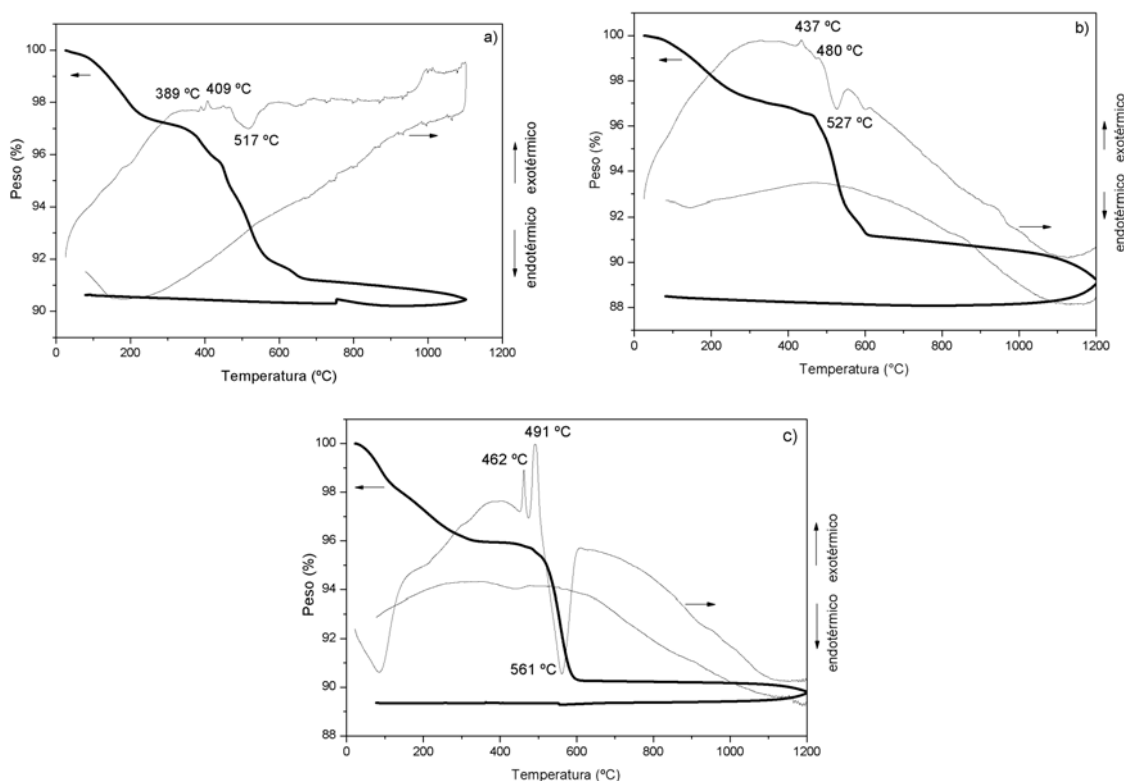


Figura 3.37. Curvas de análisis térmico: TG y ATD, de los precursores activados en el mortero vibratorio durante a) 1, b) 2 y c) 4 semanas, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$, para la síntesis de la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$.

La muestra molida durante 1 semana (Figura 3.37a) presenta una curva de ATD con dos pequeños picos exotérmicos centrados a 389 y 409 °C y otro endotérmico, ancho, centrado a 517 °C. Además de la pérdida de peso inicial, hasta 200 °C, debida a la humedad tomada del ambiente por el precursor, la curva de TG muestra una pérdida pronunciada desde 380 a 665 °C en la que se distinguen tres pendientes. Las dos primeras en las que se pierde un 5 % de masa y la tercera donde se elimina el 0.9 %. La masa total perdida en ese rango es de un 5.9 %, frente al 5.7 % de CO_2 teórico, por lo que, al igual que sucedía en los precursores para formar el óxido $n=4$, este proceso se asigna a la eliminación del CO_2 del $SrCO_3$. La curva de ATD de la muestra molida durante 2 semanas (Figura 3.37b) presenta dos picos exotérmicos a 437 y 480 °C y uno endotérmico a 527 °C. La curva de TG es similar a la anterior, aunque el efecto entre los 400 y

650 °C tiene únicamente dos pendientes, a estas temperaturas se pierde en total 5.7 % de masa, igualmente correspondiente a la eliminación de CO₂. En la gráfica del ATD de la muestra activada durante 4 semanas (Figura 3.37c) se distinguen dos picos exotérmicos a 462 y 491 °C y uno endotérmico a 561 °C, todos ellos muy pronunciados. La curva de TG muestra una única pérdida de masa de 5.7 %, desde 484 a 618 °C, resultado equiparable al 5.7 % de pérdida de CO₂ teórico.

Los diagramas de la DRX a temperaturas variables muestran el camino de formación de la fase Bi₄Sr₂Ti₅O₁₈ (Figura 3.38). El precursor activado durante 1 semana a partir del SrCO₃ da lugar a una fase intermedia hacia 390 °C para luego formar las fases Aurivillius a 450 °C, coincidiendo con los picos exotérmicos de la curva del ATD. La fase intermedia posee una estructura tipo fluorita de composición no definida Bi-Sr-Ti-O, similar a la que se obtenía con algunos precursores en la síntesis del $n = 3$ y 4. Los precursores molidos durante 2 y 4 semanas muestran, hacia 200 °C, el pico del SrCO₃, es decir, a esas temperaturas el tamaño de cristal del SrCO₃ aumenta hasta hacerse visible a la DRX. La evolución de la síntesis no muestra la fase intermedia, de forma que al calentar ambos precursores hasta unos 450 °C se obtienen directamente las fases Aurivillius. De esta manera, los dos picos exotérmicos que mostraban los ATD, corresponden a la formación de fases Aurivillius en dos etapas. En todos ellos, entre 600 y 700 °C se produce la eliminación del CO₂ proveniente del SrCO₃ inicial.

En este estudio se demuestra que en el mortero vibratorio, las distintas etapas que atraviesa la reacción también están en función del tiempo de molienda, pues al igual que sucedía en el caso de $n = 4$, se diferencian dos tipos de precursores: los que dan lugar a la formación de una fase intermedia metaestable y los que no.

Los tratamientos térmicos no acumulativos, recogidos en la Tabla 3.4, muestran como mediante la activación mecanoquímica, el óxido Bi₄Sr₂Ti₅O₁₈ se obtiene puro a temperaturas más bajas y con tiempos de calentamiento pequeños, evitando el problema de la falta de control de la estequiometría en la fase sintetizada.

Como cabía esperar, las primeras trazas de Bi₄Sr₂Ti₅O₁₈ aparecen en los precursores calentados a 700°C. Los precursores activados 2 y 4 semanas y calentados a 900°C durante 1 hora, muestran la fase Aurivillius deseada como fase única, mientras que la muestra activada 1 semana lo hace en el tratamiento a 1000°C durante 1 hora. Una vez obtenida la fase Bi₄Sr₂Ti₅O₁₈ pura a varias temperaturas, se comprueba que al aumentar el tiempo o la temperatura de

reacción, aumenta la cristalinidad de la fase. Los diagramas de DRX de las muestras tratadas térmicamente indican que la descomposición empieza al calentar los precursores a 1100 °C, con

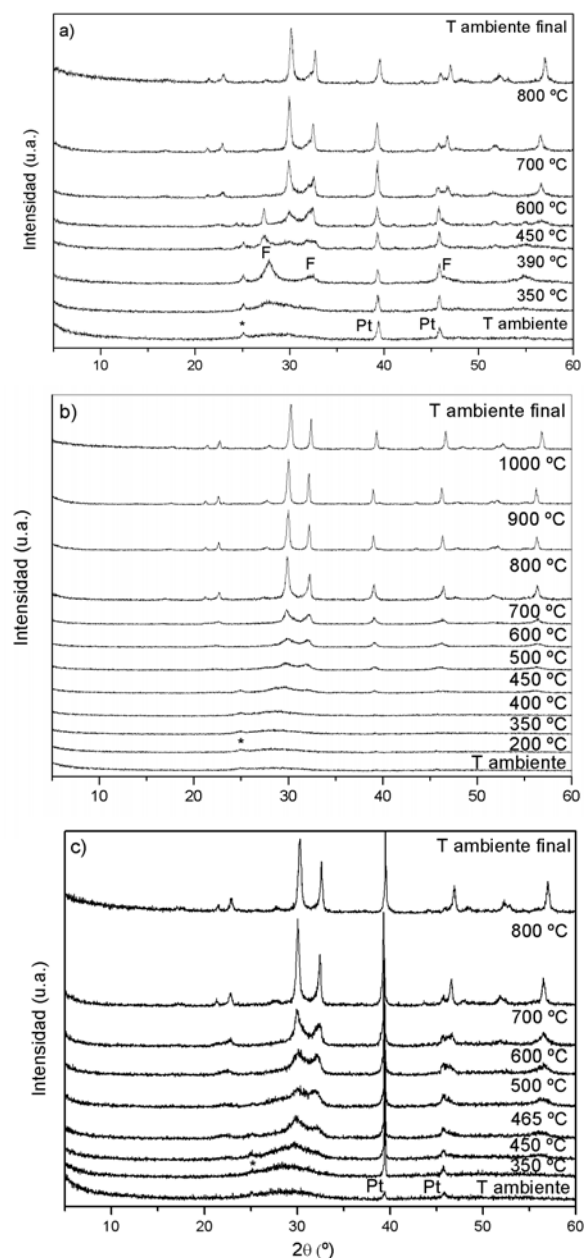


Figura 3.38. Diagramas de DRX a temperaturas variables de los precursores activados en el mortero vibratorio, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$ durante a) 1 ; b) 2; y c) 4 semanas, para la síntesis de la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$. (F = fase tipo fluorita; Pt = platino; * = $SrCO_3$).

Tabla 3.4. Fases identificadas por DRX tras los tratamientos térmicos no acumulativos de los precursores activados en el mortero vibratorio durante 1, 2 y 4 semanas, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$. Las fases mayoritarias aparecen en primer lugar. (A = fase amorfa; C = SrCO_3 ; FF = fase tipo fluorita; FA = mezcla de fases Aurivillius; S = SrTiO_3 ; tr = trazas; D = comienzo de descomposición; n3 = $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; n4 = $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ y n5 = $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$).

| Tª/tiempo (°C / horas) | $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$ Molidos 1 semana | $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$ Molidos 2 semanas | $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$ Molidos 4 semanas |
|---------------------------|---|--|--|
| 300 / 1 | A+C | A | - |
| 350 / 1 | FF+C | A+C | A |
| 400 / 1 | FF+C+FA | A+C | - |
| 450 / 1 | FF+FA+C | FA+C | - |
| 500 / 1 | FF+FA+C | FA+S | FA+S |
| 600 / 1 | FA+S | FA+S | FA+S |
| 700 / 1 | $n4+(n5+n3+S)^{\text{tr}}$ | FA+S | $n4+n5+S+n3^{\text{tr}}$ |
| 800 / 1 | $n4+n5^{\text{tr}}+S^{\text{tr}}$ | $n5+n4^{\text{tr}}+S^{\text{tr}}$ | $n5+n4^{\text{tr}}+S^{\text{tr}}$ |
| 900 / 1 | $n5+n4+S^{\text{tr}}$ | n5 | n5 |
| 1000 / 1 | n5 | n5 | n5 |
| 1050 / 1 | n5 | n5 | n5 |
| 1100 / 1 | $n5^{\text{D}}$ | $n5^{\text{D}}$ | $n5^{\text{D}}$ |

lo que la temperatura límite se sitúa en 1050 °C. Con el fin de asegurar que a esa temperatura la descomposición del material no ha comenzado, se realiza un análisis por termogravimetría seleccionando para ello el precursor molido durante 2 semanas. El precursor es calentado a 10°min^{-1} hasta 1050 °C, temperatura a la que se realiza una isoterma durante 1 hora para observar los posibles cambios (Figura 3.39).

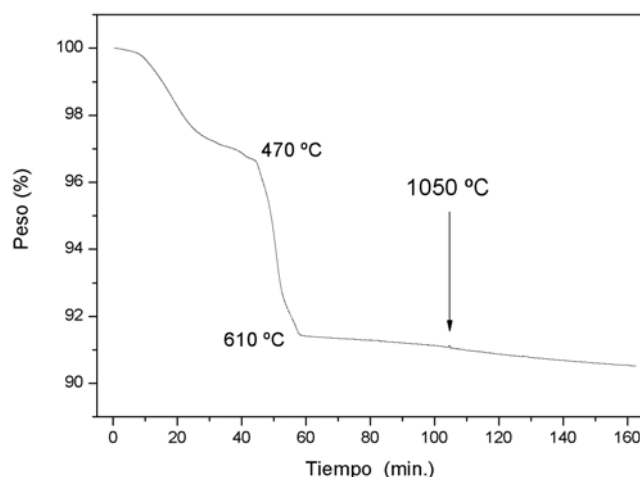


Figura 3.39. Curva de TG del precursor activado en el mortero vibratorio durante 2 semanas, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. Isotherma a 1050 °C durante 1 hora.

Esta gráfica de TG mantiene el mismo aspecto que la de la Figura 3.37b. La pérdida de masa una vez alcanzados los 1050 °C es prácticamente nula. Por lo tanto, 1050 °C es la temperatura máxima a la que los precursores deben ser calentados para asegurar la síntesis de la fase pura, sin descomposiciones ni pérdidas de masa adicional.

Para el estudio por espectroscopía Raman se ha elegido el precursor activado 2 semanas, amorfo a la DRX, que se ha calentado a distintas temperaturas donde la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ aparece aislada (900, 1000 y 1050 °C durante 5 horas). En la Figura 3.40a se muestran los diagramas de DRX correspondientes y en la Figura 3.40b los respectivos espectros Raman.

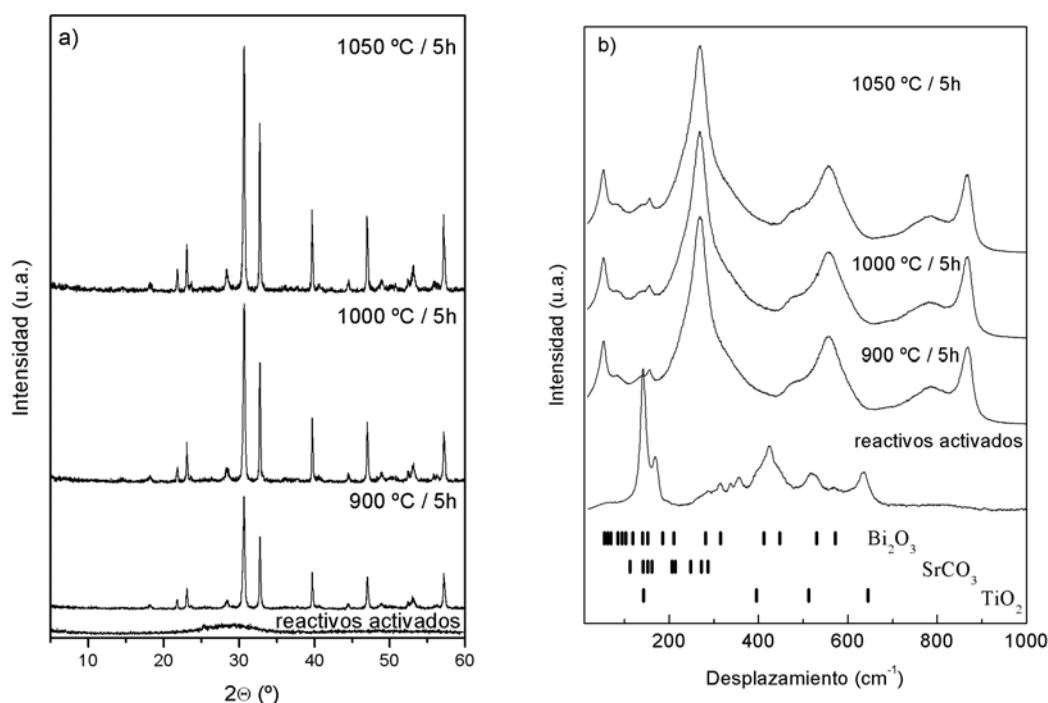


Figura 3.40. a) Diagramas de DRX; b) espectros Raman, del precursor activado en el mortero vibratorio durante 2 semanas, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$ y calentado a diferentes temperaturas para la síntesis de la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$.

El precursor es amorfo a la DRX, sin embargo, la espectroscopía Raman indica que los reactivos iniciales están presentes en la muestra pero con tamaños de partícula tan pequeños que son indetectables por DRX. A partir de ambas técnicas se concluye que el precursor calentado a 900 °C o más temperatura, es la fase Aurivillius $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ pura¹⁷³. A 1050 °C el espectro Raman no presenta ninguna variación. El modo blando, correspondiente a la fase Aurivillius $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$, aparece a 22 cm^{-1} , dato que concuerda con el reportado en la literatura⁸⁵.

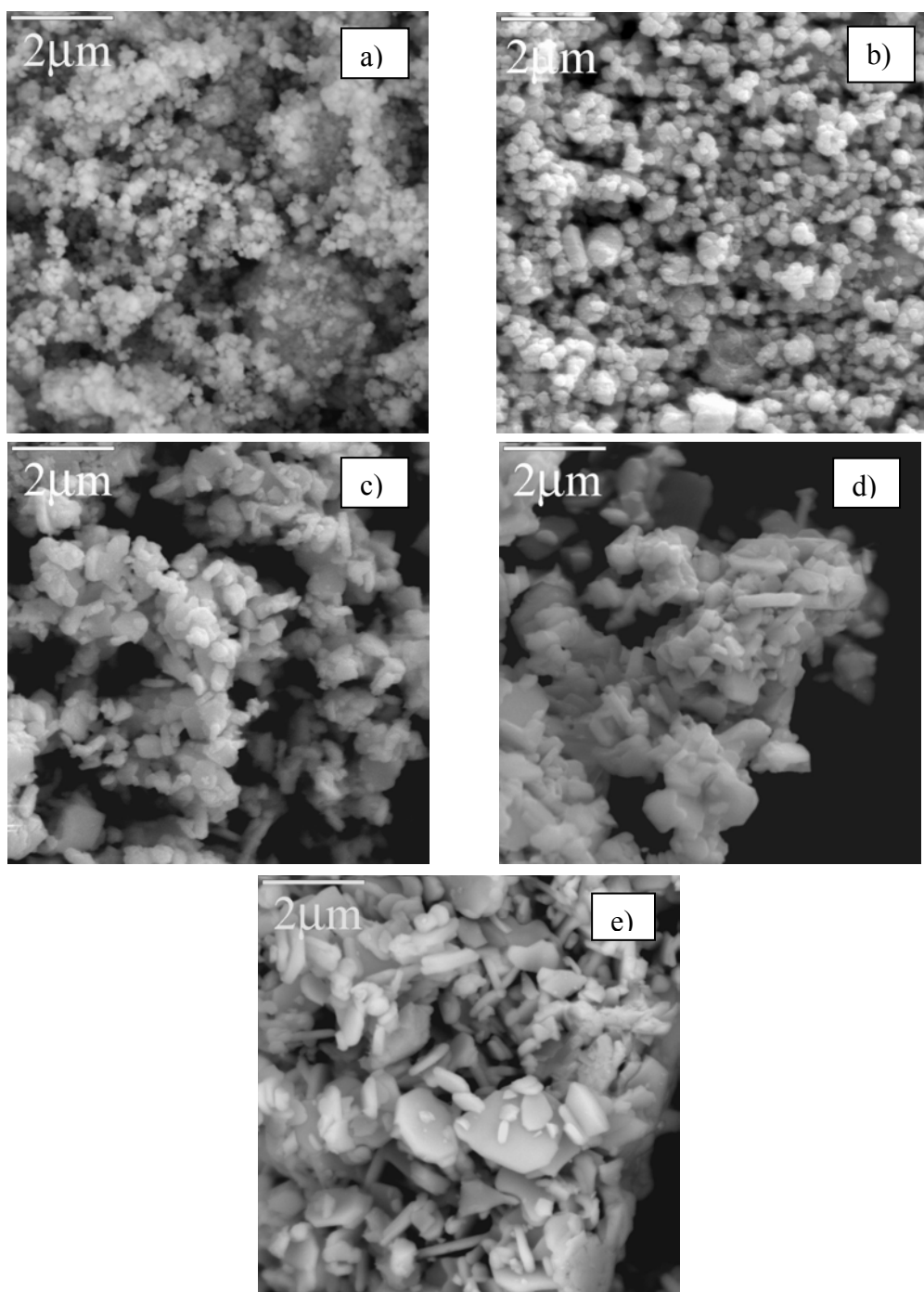


Figura 3.41. Micrografía de SEM del precursor activado en el mortero vibratorio durante 1 semana, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$ y calentado a a) 350 °C; b) 600 °C; c) 900 °C; d) 1000 °C; y e) 1050 °C, durante 1 hora, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

La evolución de los precursores hasta la fase Aurivillius pura se estudia también a través de los cambios morfológicos (SEM). En la Figura 3.41 se muestra la evolución del precursor activado durante 1 semana. Al calentar este precursor a 350 °C, las partículas mantienen la forma redondeada que presentaban los reactivos activados (Figura 3.35a), con un tamaño similar, de unos 150 nm de diámetro (Figura 3.41a). A esta temperatura la fase fluorita está presente, pero no se distingue en la micrografía. A 600 °C las partículas aumentan su tamaño a 190 nm y mantienen su forma esférica (Figura 3.41b), la muestra está formada por mezcla de fases Aurivillius y $SrTiO_3$, mientras que, como se observa en el difractograma, ya no quedan restos de fase fluorita. El aspecto típico de los compuestos Aurivillius se empieza a manifestar a 900 °C (Figura 3.41c). El tamaño de las plaquetas es variable, poseyendo un espesor de 150 nm y en las otras direcciones unas dimensiones desde 400 a 800 nm. A 1000°C el cambio morfológico es completo, las dimensiones en el plano ab aumentan hasta los 880 nm. (Figura 3.41d) y, como indicaba el diagrama de DRX, la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ es pura. Es a 1050 °C cuando se produce un incremento notable en el tamaño de partícula, llegando a alcanzar los 1400 nm en dos de sus dimensiones (Figura 3.41e).

Las micrografías de la Figura 3.42 muestran el cambio que se produce en los precursores amorfos tratados mecánicamente durante 2 y 4 semanas, al calentarlos a la temperatura en que la fase deseada es pura a la DRX, 900 °C durante 1 hora.

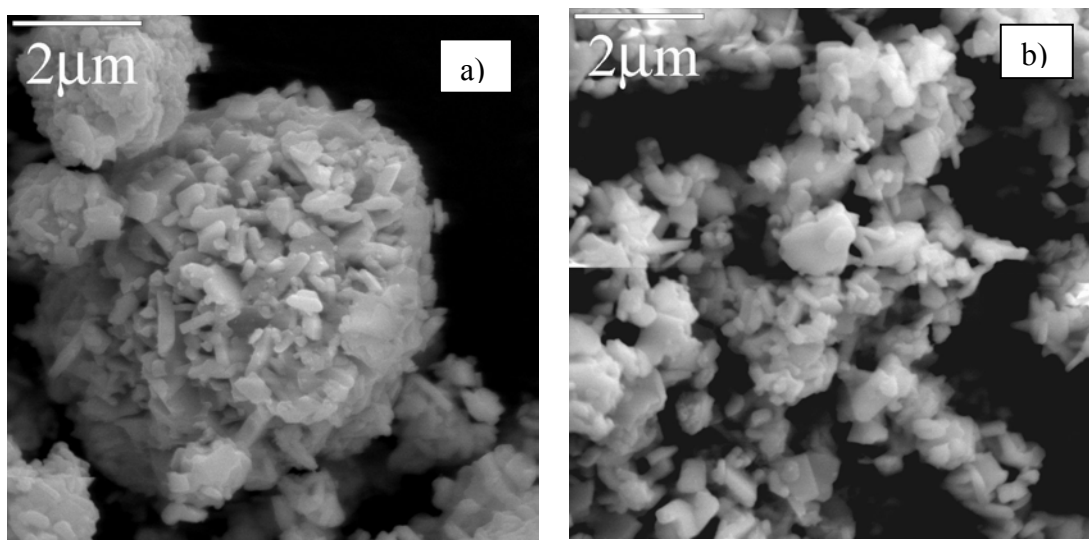


Figura 3.42. Micrografía de SEM de los precursores activados en el mortero vibratorio, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$, durante a) 2 semanas y calentado a 900 °C y b) 4 semanas calentado a 900 °C, para la síntesis de la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$.

En el caso de la muestra molida dos semanas, al calentarla a 900 °C las partículas cambian completamente el aspecto esférico del precursor activado, presentando la morfología característica de la familia Aurivillius, con un espesor de plaqueta de 200 nm y un tamaño en las otras dimensiones de 500 a 800 nm. La transformación de la muestra activada durante 4 semanas a 900 °C es obvia, presentando cristales, con tamaños variables que oscilan en el rango de los 400 a los 950 nm, con un espesor medio de 170 nm.

Por último, añadir que la fase con $n = 5$ obtenida desde el precursor activado en el mortero vibratorio a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrO}$ también se ha estudiado, pero los resultados no mejoran la síntesis del óxido, y los datos no se recogen en la Memoria. De la misma forma que en el caso del óxido con $n = 4$, el uso del SrO queda descartado.

3.4.2.2. Mortero planetario. Reactivo inicial SrCO_3

3.4.2.2.1. Tratamiento mecánico

Los reactivos iniciales se tratan mecánicamente en un molino planetario, durante tiempos variables de molienda (Figura 3.43). La primera muestra estudiada es la molida hasta que es amorfa a la DRX. Nuevamente, con el fin de ver si se produce la mecano-síntesis del material, la segunda permanece bajo la acción mecánica durante más tiempo.

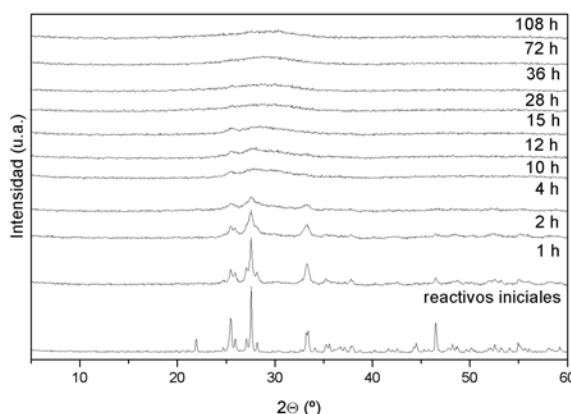


Figura 3.43. Diagramas de DRX de la evolución de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$ durante el tratamiento mecánico en el mortero planetario, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

El precursor es amorfo a la DRX a las 36 horas. El segundo precursor se activa durante 108 horas de molienda, el mismo tiempo que el precursor amorfo obtenido para la fase con $n =$

4, sin que se dé la mecano-síntesis de la fase, y el precursor es también amorfo a la DRX. Según la DRX, se observa que aumentando el tiempo de molienda no hay señales de mecano-síntesis de ningún compuesto.

La micrografía del precursor activado 36 h (Figura 3.44a) muestra la presencia de partículas esféricas de unos 200 nm, con aglomerados voluminosos. El aspecto del precursor molido 108 h (Figura 3.44b) presenta un tamaño de partículas irregular, de unos 170 nm como máximo.

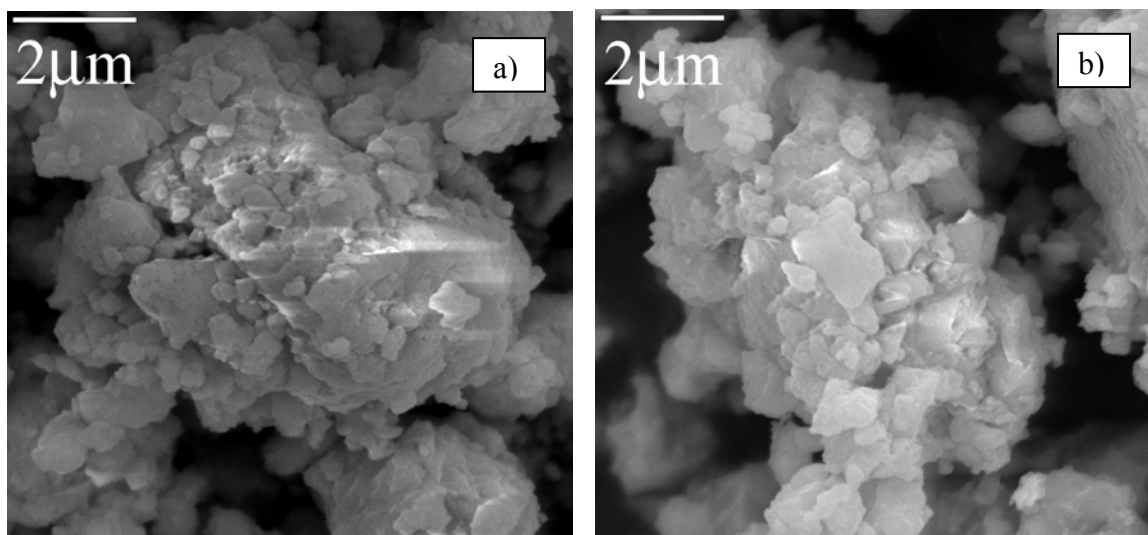


Figura 3.44. Micrografías de SEM de precursores activados en el mortero planetario durante a) 36 y b) 108 h, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$, para la síntesis de la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$.

3.4.2.2.2. Tratamientos térmicos

Los análisis térmicos muestran un comportamiento similar en ambos precursores (Figura 3.45). En las curvas de ATD aparecen dos picos exotérmicos y otros dos endotérmicos durante el calentamiento. En el precursor molido durante 36 horas los picos exotérmicos están centrados a 418 y 476 °C, mientras que en el de 108 horas lo están a 465 y 492 °C. La gráfica del TG muestra, en los dos precursores, una pérdida de masa pronunciada, de un 5.5 % de peso entre 446 y 648 °C, para la muestra de 36 horas, y en la de 108 horas de un 5.9 %, entre 522 y 572 °C. La pérdida de masa se debe únicamente a la eliminación de CO_2 , en buen acuerdo con el valor teórico de 5.7 % y se corresponde con los efectos endotérmicos detectados en los ATD.

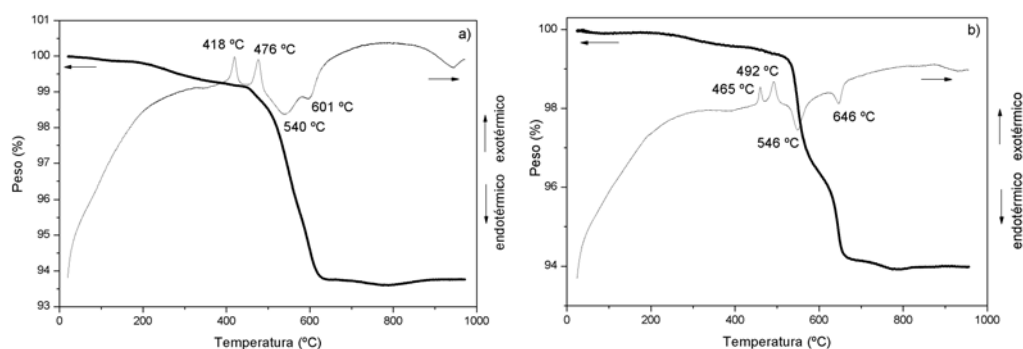


Figura 3.45. Curvas de los análisis térmicos: TG y ATD de los precursores activados en el mortero planetario a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$, durante a) 36 y b) 108 horas, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

Las gráficas de DRX a temperaturas variables se presentan en la Figura 3.46. Los resultados indican que el precursor molido durante 36 horas tiene un comportamiento similar al precursor molido durante 1 semana en el mortero vibratorio, y el precursor molido durante 108 horas se asemeja al de 4 semanas del vibratorio. Así, se puede concluir que los picos exotérmicos de la gráfica del ATD, antes mencionados, son debidos a la cristalización: (i) de la nueva fase metaestable (fase tipo fluorita) y posterior transformación en fase Aurivillius, en el caso del precursor tratado 36 horas; (ii) de distintas fases Aurivillius, en dos etapas, en el precursor de 108 horas. Estos resultados completan el estudio acerca de la importancia del tiempo de molienda y su influencia en las diferentes etapas de la reacción.

Los resultados de los tratamientos térmicos no acumulativos se presentan en la Tabla 3.5. El precursor molido durante 36 horas y calentado a 400 °C, presenta la fase fluorita de composición Bi-Sr-Ti-O, acompañada de SrCO_3 . Junto con estas fases aparece la mezcla de fases Aurivillius a 450 °C. A 500 °C la fase fluorita desaparece, y se forma la perovskita tridimensional SrTiO_3 . El CO_2 se elimina a 600 °C, quedando las fases Aurivillius y SrTiO_3 . A partir de esta temperatura la proporción de la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ aumenta. Por otro lado, la muestra activada durante 108 horas presenta un estado amorfo a la DRX hasta 500 °C, temperatura a la que los óxidos Aurivillius y la fase SrTiO_3 aparecen. Y subiendo la temperatura aumenta la cantidad de fase deseada ($n = 5$) en la mezcla. Ambos precursores calentados a 1000 °C durante 1 hora dan lugar a la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ pura y con elevada cristalinidad, cuya descomposición comienza a 1100 °C.

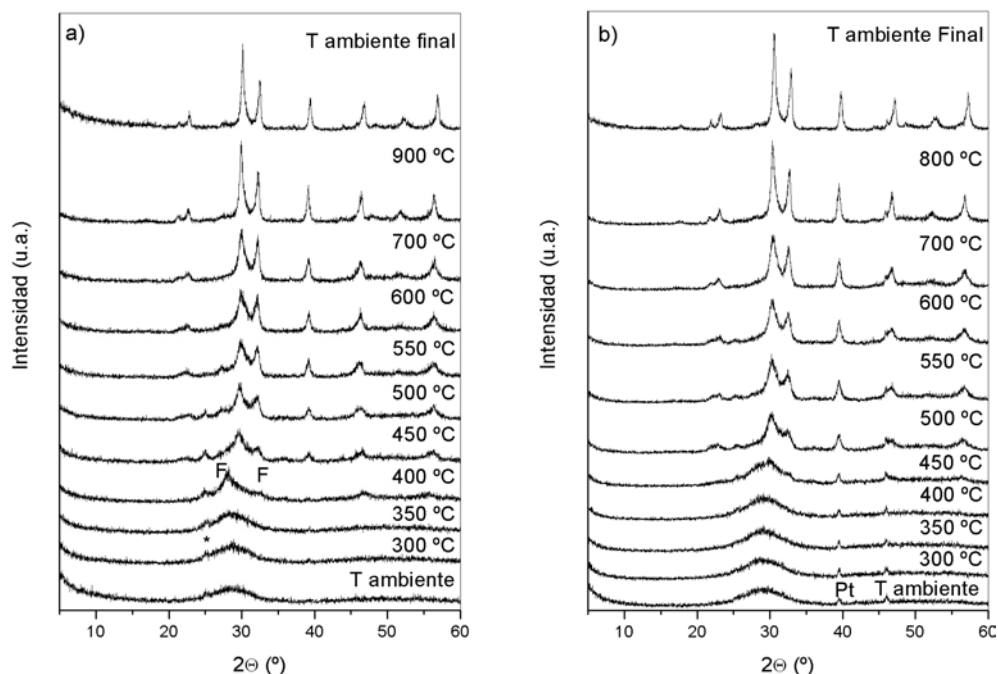


Figura 3.46. Diagramas de DRX a temperaturas variables de los precursores activados en el mortero planetario a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$ durante a) 36 y b) 108 horas, para la síntesis de la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$. (F = fase tipo fluorita; * = $SrCO_3$; Pt = platino).

Tabla 3.5. Fases identificadas por DRX tras los tratamientos térmicos no acumulativos de los precursores activados en el mortero planetario durante 36 y 108 horas, a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$. Las fases mayoritarias están indicadas en primer lugar. (A= fase amorfa, C= $SrCO_3$, FF= fase tipo fluorita, FA= mezcla de fases Aurivillius, S= $SrTiO_3$, tr= trazas, D= comienzo de descomposición, n3= $Bi_4Ti_3O_{12}$, n4, $Bi_4SrTi_4O_{15}$ y n5= $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$).

| Temperatura / tiempo (°C / horas) | $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$ Molidos 36 horas | $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$ Molidos 108 horas |
|--------------------------------------|---|--|
| 300 / 1 | A+C ^{tr} | A |
| 350 / 1 | A+C | A |
| 400 / 1 | FF+C | A |
| 450 / 1 | FF+FA+C | A |
| 500 / 1 | FA+S+C ^{tr} | FA+S |
| 600 / 1 | FA+S | FA+S |
| 700 / 1 | n4+S+n5+n3 ^{tr} | n4+S+n5+n3 ^{tr} |
| 800 / 1 | n4+S+n5+n3 ^{tr} | n4+S+n5+n3 ^{tr} |
| 900 / 1 | n5+n4+S+n3 ^{tr} | n5+n4+S+n3 ^{tr} |
| 1000 / 1 | n5 | n5 |
| 1050 / 1 | n5 | n5 |
| 1100 / 1 | n5 ^D | n5 ^D |

Mediante las micrografías de SEM recogidas en la Figura 3.47, se estudia la morfología de los precursores calentados a la temperatura mínima de formación de la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$

aislada, 1000 °C durante 1 hora. La morfología del $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ obtenido a partir del precursor activado durante 36 horas y calentado a 1000 °C no presenta aglomerados, y aparece el aspecto en forma de plaquetas esperado, con un tamaño medio en el plano ab de 800 nm (Figura 3.47a). La micrografía de este mismo óxido obtenido a partir del precursor molido durante 108 horas y calentado a 1000 °C también muestra la morfología característica de las fases Aurivillius, con un rango amplio de tamaños de partícula en las direcciones a y b , desde 400 hasta 1700 nm (Figura 3.47b).

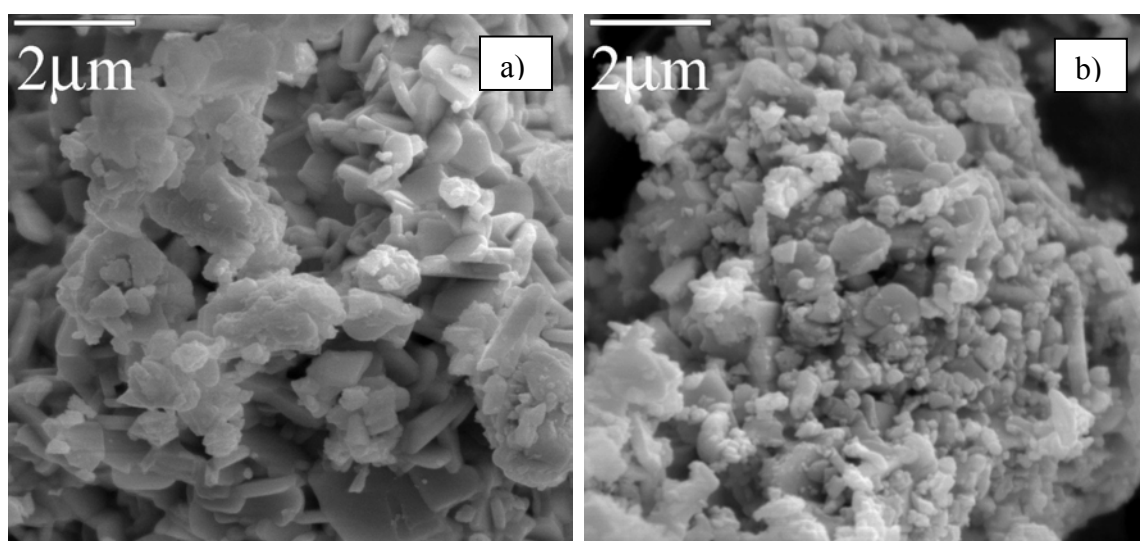


Figura 3.47. Micrografías de SEM de $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ obtenido a partir de los precursores activados en el mortero planetario ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$) durante a) 36 h y calentado a 1000 °C durante 1 h, y b) 108 h y calentado a 1000 °C durante 1 h.

3.5. $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{18}]$ ($n = 6$)

3.5.1. Reacción en estado sólido

Los reactivos Bi_2O_3 , TiO_2 y SrCO_3 son sometidos a sucesivos tratamientos térmicos desde 800 hasta 1300 °C, de 12 horas cada uno, con el fin de obtener la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{21}$. En la evolución de la muestra, se observa la síntesis de las fases Aurivillius antes estudiadas, con $n = 4$ y 5, junto con la perovskita SrTiO_3 . Todas ellas van reaccionando entre sí hasta obtener $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ y SrTiO_3 a 1050 °C. Esta mezcla de fases permanece hasta 1200 °C (Figura 3.46) y a 1300 °C funde incongruentemente. En definitiva, la fase deseada no la obtenemos por el método de estado sólido.

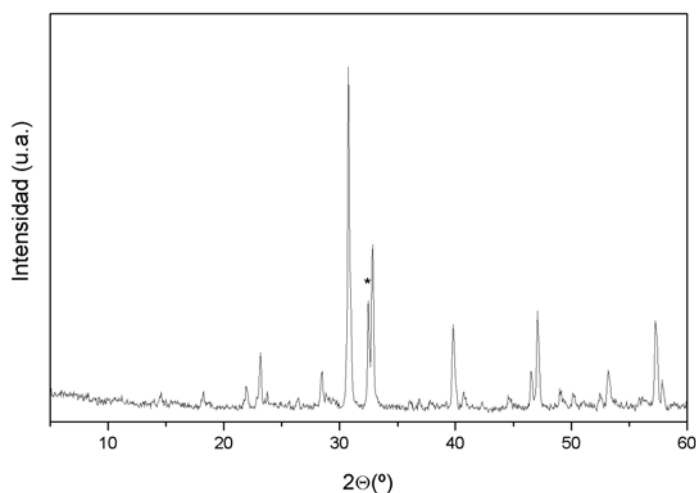


Figura 3.48. Diagrama de DRX de la mezcla $2Bi_2O_3 + 6TiO_2 + 3SrCO_3$ tratada hasta $1200\text{ }^{\circ}C$ (mezcla de $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ y $SrTiO_3$ (*)).

3.5.2. Activación mecanoquímica

La molienda mecánica ha sido llevada a cabo, como en la preparación de las fases anteriores, en ambos tipos de morteros.

3.5.2.1. Mortero vibratorio. Reactivo inicial $SrCO_3$

Los resultados del método cerámico indican que la fase con $n = 6$ es difícil de obtener, puesto que en ningún caso el óxido deseado se distingue por DRX. Los reactivos iniciales se tratan en el mortero vibratorio durante 4 semanas, que es el tiempo máximo empleado para otros materiales, sin que haya evidencias de contaminación de Fe (Figura 3.49).

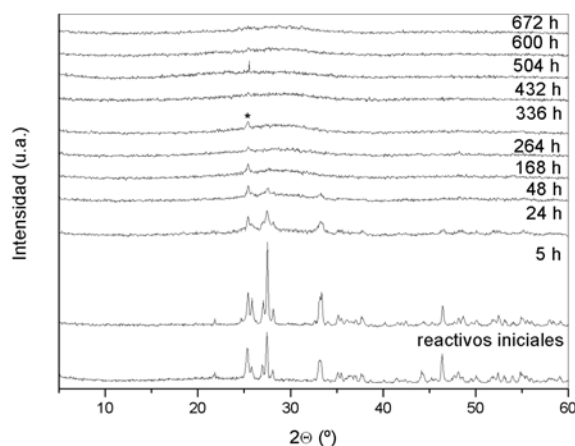


Figura 3.49. Diagramas de DRX de la evolución de los reactivos $2Bi_2O_3+6TiO_2+3SrCO_3$ durante el tratamiento mecánico en el mortero vibratorio, para la síntesis de la fase $Bi_4Sr_3Ti_6O_{21}$. (* = $SrCO_3$).

Tras cuatro semanas de molienda se obtiene un precursor amorfo a la DRX. Las curvas de análisis térmicos (ATD y TG) se muestran en la Figura 3.50. La curva de TG indica que la pérdida de CO₂ se produce hasta los 591 °C, un 7.3 % frente al 7.1 % teórico. En cambio, la gráfica del ATD no muestra picos exotérmicos, tan sólo uno endotérmico coincidente con la pérdida de peso.

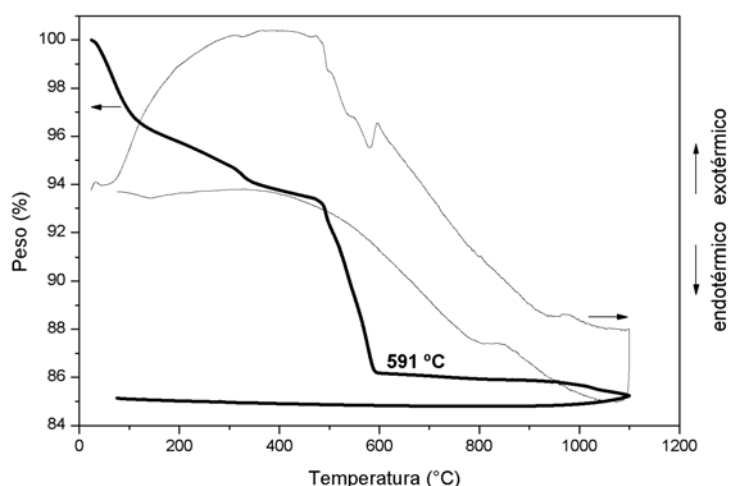


Figura 3.50. Curvas de los análisis térmicos, TG y ATD, del precursor activado en el mortero vibratorio durante 4 semanas, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 + 3\text{SrCO}_3$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{21}$.

Tabla 3.6. Fases identificadas por DRX tras los tratamientos térmicos no acumulativos del precursor activado en el mortero vibratorio durante 4 semanas, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 + 3\text{SrCO}_3$. Las fases mayoritarias están indicadas en primer lugar. (A= fase amorfa; C= SrCO_3 ; FA= mezcla de fases Aurivillius; S= SrTiO_3 ; tr= trazas; n4 = $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$; n5= $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ y f= funde).

| Temperatura / tiempo (°C / horas) | $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 + 3\text{SrCO}_3$ Molidos 4 semanas |
|--------------------------------------|--|
| 300 / 1 | A |
| 400 / 1 | A+C |
| 500 / 1 | FA+C ^{tr} |
| 600 / 1 | FA+S |
| 700 / 1 | FA+S |
| 800 / 1 | n4+n5+S |
| 900 / 1 | n5+n4+S |
| 1050 / 1 | n5+S+n4 ^{tr} |
| 1200 / 1 | n5+S |
| 1300 / 1 | f |

Al efectuar el estudio de los diagramas de DRX a temperaturas crecientes, se observa que la posible síntesis de la fase deseada no pasa por la formación de la fase metaestable tipo fluorita y que la eliminación del CO_2 se produce hacia los $600\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados del estudio de los diagramas de DRX de los tratamientos térmicos no acumulativos, se muestran en la Tabla 3.6. Estos resultados indican que la fase deseada $Bi_4Sr_3Ti_6O_{21}$ no se detecta en ningún caso, ni siquiera mezclada con otras fases tipo Aurivillius, con valores de n inferiores.

3.5.2.2. Mortero planetario. Reactivo inicial $SrCO_3$

Nuevamente, los resultados obtenidos a partir del precursor activado en el mortero vibratorio indican que no ha sido posible obtener la fase deseada. Por ello, los reactivos iniciales Bi_2O_3 , TiO_2 y $SrCO_3$ se tratan mecánicamente en el mortero planetario, aumentando el tiempo de molienda habitual, hasta un total de 300 horas (Figura 3.51). El precursor obtenido es amorfo a la DRX.

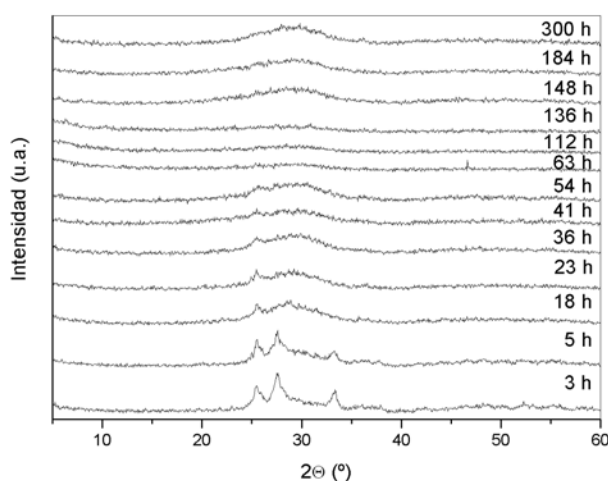


Figura 3.51. Diagramas de DRX de la evolución de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 6TiO_2 + 3SrCO_3$, durante el tratamiento mecánico en el mortero planetario, para la síntesis de la fase $Bi_4Sr_3Ti_6O_{21}$.

Las curvas de los análisis térmicos se muestran en la Figura 3.52. En la gráfica del ATD resalta un pico exotérmico ($485\text{ }^\circ\text{C}$) junto con uno endotérmico ($596\text{ }^\circ\text{C}$); y la curva del TG muestra una rampa pronunciada, debida a la pérdida del CO_2 , que coincide con el pico endotérmico del ATD.

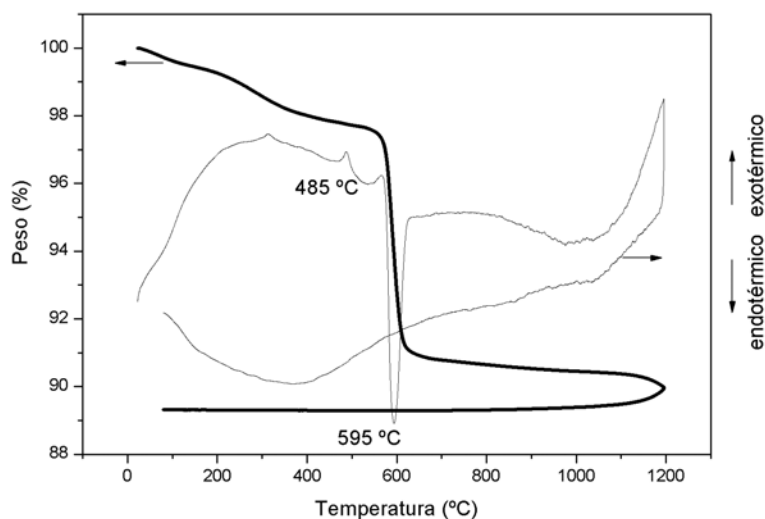


Figura 3.52. Curvas de los análisis térmicos, TG y ATD, del precursor activado en el mortero planetario durante 300 h, a partir de los reactivos iniciales $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 + 3\text{SrCO}_3$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{21}$.

Los resultados de la DRX a temperaturas crecientes (no mostrados en esta Memoria) indican que el pico exotérmico corresponde a la formación de diferentes fases tipo Aurivillius con $n < 6$, sin embargo, no muestran avances positivos frente a los resultados del mortero vibratorio. Además, los diagramas de DRX de los tratamientos térmicos no acumulativos no presentan la formación de la fase. En la Figura 3.53a se observa el difractograma del precursor calentado a 1000 °C durante 1 hora, la muestra presenta una mezcla de fases Aurivillius entre las que se distingue $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ y también SrTiO_3 . Si calentamos el precursor a 1050 °C durante 24 horas, el diagrama de DRX (Figura 3.53b) no evoluciona. Y al calentarlo a 1100 °C, las intensidades de los picos disminuyen, aumentando la proporción de la fase SrTiO_3 (Figura 3.53c), y además parte de la muestra se funde en el crisol.

La síntesis del material $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ no parece en principio posible, tampoco por el método de la activación mecanoquímica mediante estos dispositivos, con las condiciones y tratamientos empleados. No obstante, estos materiales tienden a formar intercrecimientos^{30,43}, con interesantes características estructurales y propiedades eléctricas, en las que podría estar presente una cierta proporción de fase con $n = 6$. Este hecho puede estudiarse mediante técnicas de caracterización más locales, como la microscopía electrónica de transmisión.

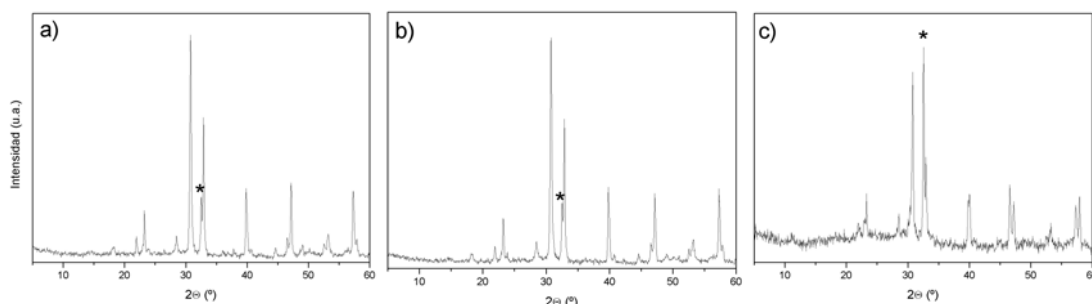


Figura 3.53. Diagrama de DRX del precursor activado en el mortero planetario a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 6TiO_2 + 3SrCO_3$ durante 300 h y calentado a a) 1000 °C durante 1 h, b) 1050 durante 24 h y c) 1100 °C durante 1 h. (* = $SrTiO_3$).

3.6. Caracterización estructural: Microscopía electrónica de transmisión y alta resolución (TEM y HRTEM)

El estudio estructural por microscopía electrónica de transmisión se lleva a cabo en las fases Aurivillius preparadas por activación mecanoquímica:

a) $Bi_4SrTi_4O_{15}$ ($n = 4$), preparada a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$, activados en el mortero planetario durante 12 h y calentados a 1000 °C durante 12 h.

b) $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ ($n = 5$), preparada a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 5TiO_2 + 2SrCO_3$, activados en el mortero planetario durante 108 h y calentados a 1050 °C durante 60 h.

c) en la composición estequiométrica para sintetizar $Bi_4Sr_3Ti_6O_{21}$ ($n = 6$), constituida por los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 6TiO_2 + 3SrCO_3$, activados en el mortero planetario durante 300 h y calentados a 1050 °C durante 24 h.

Las fases $Bi_4SrTi_4O_{15}$ y $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ obtenidas están aisladas y son cristalinas, tal y como indican los difractogramas de la Figura 3.54.a y b, respectivamente. El óxido $Bi_4Sr_3Ti_6O_{21}$ no se obtiene por activación mecanoquímica bajo las condiciones de síntesis empeladas, y el diagrama de DRX parece indicar que la muestra es una mezcla de fases: $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ y $SrTiO_3$ (Figura 3.53b.)

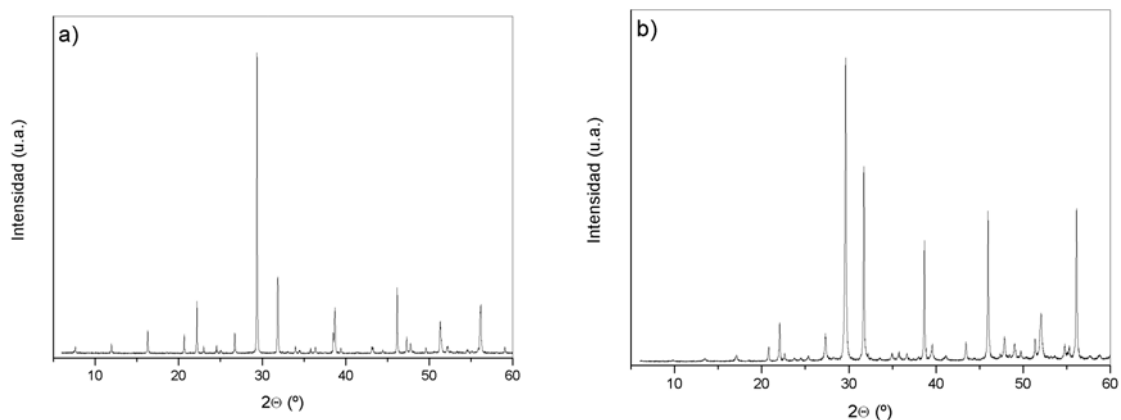


Figura 3.54. Diagramas de DRX de las fases obtenidas por activación mecanoquímica: a) $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, b) $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

Los parámetros reticulares de las fases obtenidas se refinan a partir de los diagramas de DRX realizados a temperatura ambiente, y utilizando como punto de partida los datos de las fichas ICDD-PDF 43-0973 y ICDD-PDF 14-0276, y con ayuda de los programas CELREF y LAPAQ:

- $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ $a = 5.4476(5) \text{ \AA}$; $b = 5.4406(5) \text{ \AA}$ y $c = 41.006(3) \text{ \AA}$,
- $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ $a \approx b = 5.4648(3) \text{ \AA}$ y $c = 48.863(3) \text{ \AA}$.

En el caso de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, los valores obtenidos están de acuerdo con los datos de Hervoches et al.²⁴ y no se desvían mucho de los de Nalini et al.³⁸. Y para el óxido $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, los valores están en concordancia con los calculados por Ismunandar et al.¹⁸.

El diagrama de difracción de electrones de selección de área (SAED pattern) de la fase con $n = 4$, y el cristal analizado se muestran en la Figura 3.55. Los máximos de difracción que corresponden a planos reticulares son nítidos, lo que indica que la muestra es muy cristalina. La ausencia de líneas de intensidad difractada difusa indica la ausencia de desorden estructural en estos cristales, lo que se corrobora por la imagen electrónica, que no muestra la presencia de ningún tipo de defectos.

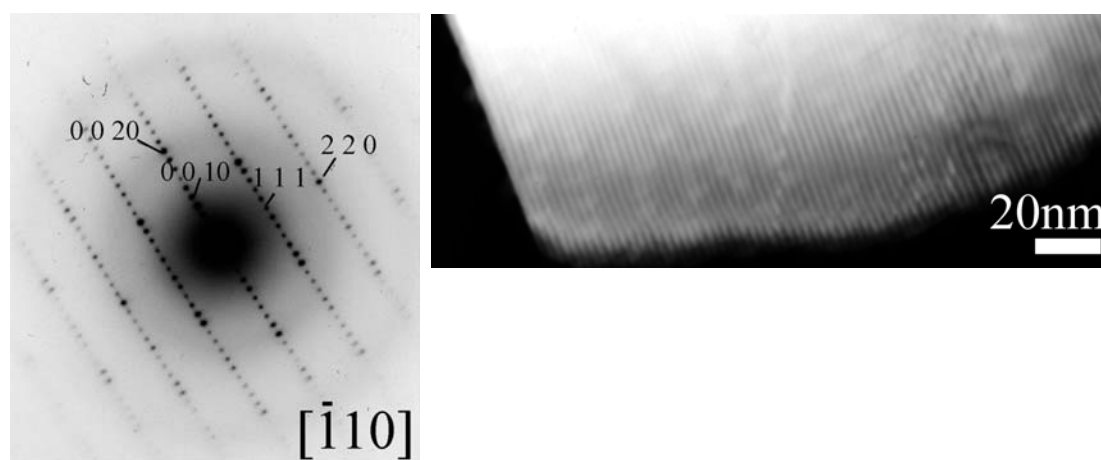


Figura 3.55. Diagrama de SAED (izquierda) e imagen de TEM (derecha) de la fase $Bi_2SrTi_4O_{15}$.

El diagrama SAED de la Figura 3.56 pertenece a la fase con $n = 5$. La orientación es la misma que en la figura anterior pero, como era de esperar, el espaciado de las reflexiones 002 es ligeramente superior, lo que hace posible la asignación de índices en la fase con $n = 5$.

Los máximos de difracción del diagrama son nítidos, puesto que la fase también es cristalina. El ángulo entre los planos estudiados es de 90° y su estudio indica que la fase pertenece al sistema ortorrómbico.

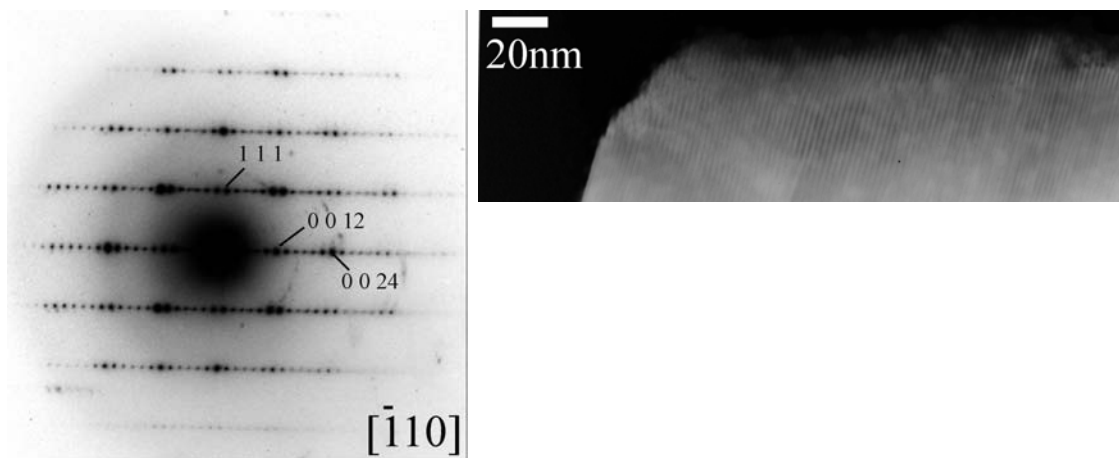


Figura 3.56. Diagrama SAED (izquierda) e imagen de TEM (derecha) de la fase $Bi_2Sr_2Ti_5O_{18}$.

El diagrama SAED de la Figura 3.57 de la fase con $n = 5$, presenta una orientación diferente al anterior. El ángulo entre los planos es de 90° , y es equivalente al eje $[001]$ de la fase perovskita, es decir, en esta orientación no es posible distinguirla de una esta fase tipo perovskita tridimensional (plano a^*b^*).

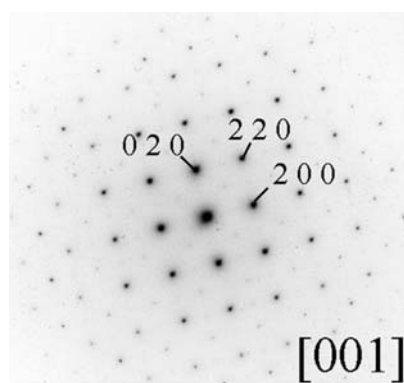


Figura 3.57. Diagrama SAED de la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

En el diagrama SAED de la Figura 3.58, correspondientes a la muestra de composición nominal “ $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ ”, se observan líneas de intensidad difractada difusa a lo largo del c^* , que indican la existencia de desorden estructural en esa dirección. La falta de nitidez de los máximos de difracción hace que el diagrama SAED no pueda asignarse a una fase Aurivillius determinada.

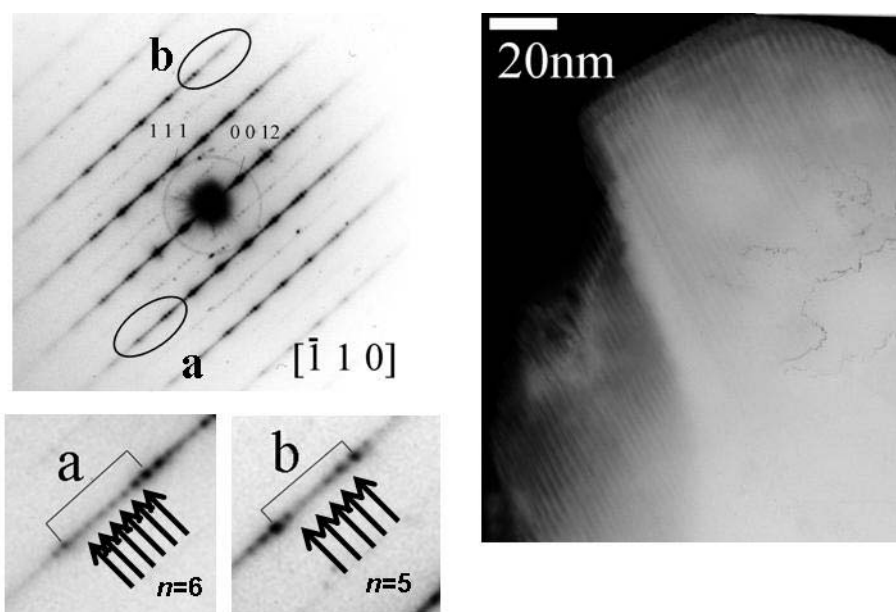


Figura 3.58. Diagrama SAED (izquierda) e imagen de TEM (derecha) de la fase formada a partir $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 + 3\text{SrCO}_3$, tras los tratamientos mecánico y térmico. Ampliación de 2 zonas del diagrama (abajo).

Los diagramas de difracción de electrones de las Figuras 3.55, 3.56 y 3.58, presentan la misma orientación y, en la dirección de las líneas de intensidad difractada, se distinguen unos

máximos más intensos que otros. Los intensos representan el espaciado típico de la perovskita, mientras que los menos intensos representan el espaciado entre una capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ y la siguiente (Figura 3.59.). Por el número de reflexiones débiles entre dos reflexiones intensas se puede determinar de qué fase se trata. Así, si hay 4 reflexiones débiles entre las intensas, corresponde a la fase con $n = 4$; si son 5 reflexiones a una fase con $n = 5$ y si son 6 reflexiones a $n = 6$. Se pueden considerar pues, las fases Aurivillius como superestructuras de la estructura tipo perovskita, por lo que las reflexiones intensas serían reflexiones de la estructura básica perovskita y las más débiles serían reflexiones de la superestructura.

De esta forma, en la Figura 3.58, que representa la fase formada a partir $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 + 3\text{SrCO}_3$ tras los tratamientos mecánico y térmicos, podemos distinguir una zona (a) donde las 6 reflexiones entre los máximos de reflexión más intensos indican que se trata de la fase con $n = 6$, y otra región (b), más abundante, que se asigna a la fase $n = 5$, es decir, en el cristal hay intercrecimientos.

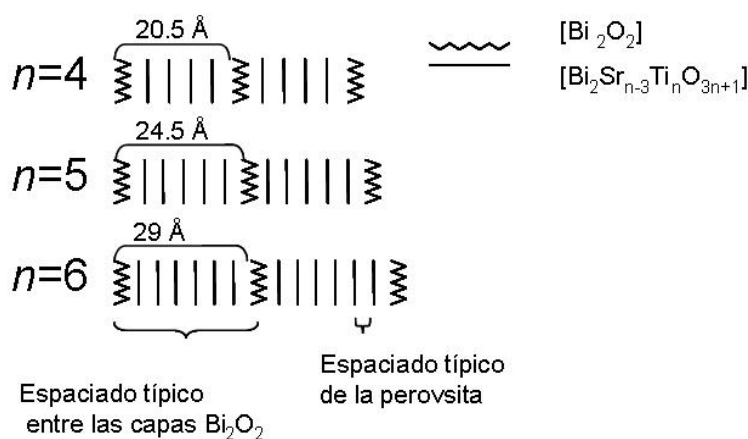


Figura 3.59. Representación gráfica de las fases Aurivillius con $n = 3, 4, 5$.

El estudio de las muestras en un microscopio de alta resolución permite obtener más información acerca de la estructura de los cristales de las distintas fases. Los cristales analizados se descomponen con facilidad cuando son bombardeados por los electrones, como ejemplo, en la Figura 3.60 se puede observar la evolución de uno de estos cristales cuando se mantiene bajo el haz de electrones durante unos minutos, en el que se observa como la capa Bi_2O_2 no se mantiene y forma partículas esféricas, posiblemente de Bi_2O_3 .

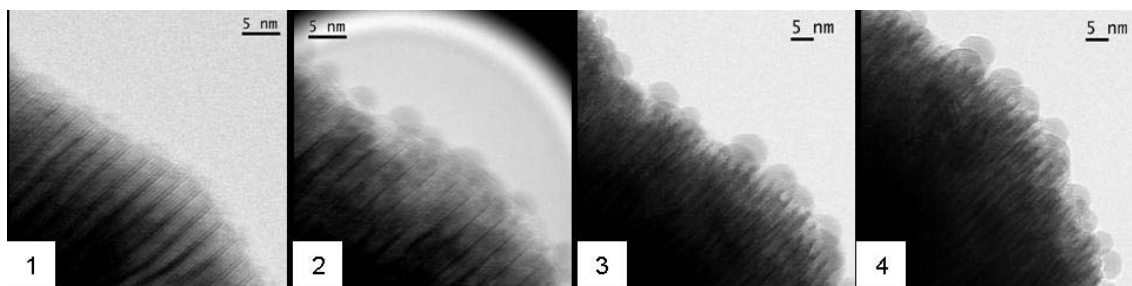


Figura 3.60. Evolución del cristal de la composición nominal $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 + 3\text{SrCO}_3$ durante un tiempo bajo el haz de electrones.

La Figura 3.61 muestra la imagen de alta resolución del cristal $\text{Bi}_2\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, viéndose que es ordenada y homogénea. La zona central está ampliada y se muestra en el margen superior-izquierda de la Figura. Junto a ella, se presenta el perfil de contraste de la región marcada, en el que se aprecia que la longitud de media celdilla unidad es alrededor de 20.6 \AA , es decir, la correspondiente a la fase con $n = 4$.

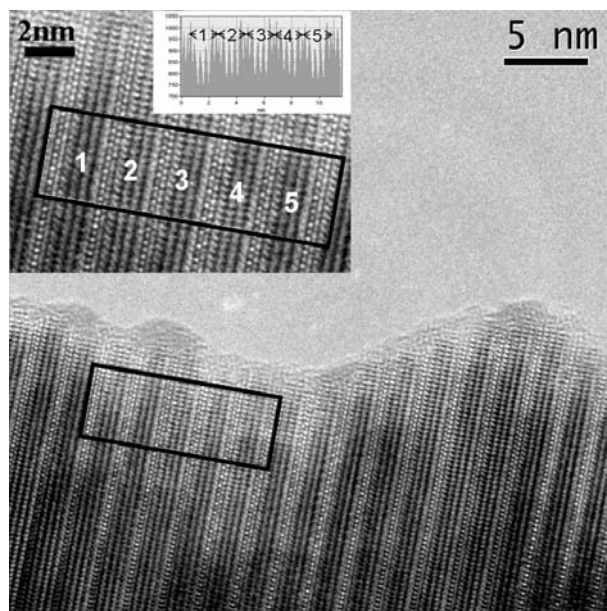


Figura 3.61. Imagen de HRTEM, ampliación (superior-izquierda) y perfil de contraste (superior-derecha) de la fase $\text{Bi}_2\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

En la Figura 3.62 se muestra la imagen de un cristal de $\text{Bi}_2\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ y superpuesta se encuentra la imagen simulada. A partir de los datos de la simulación se comprueba que la estructura es la prevista.

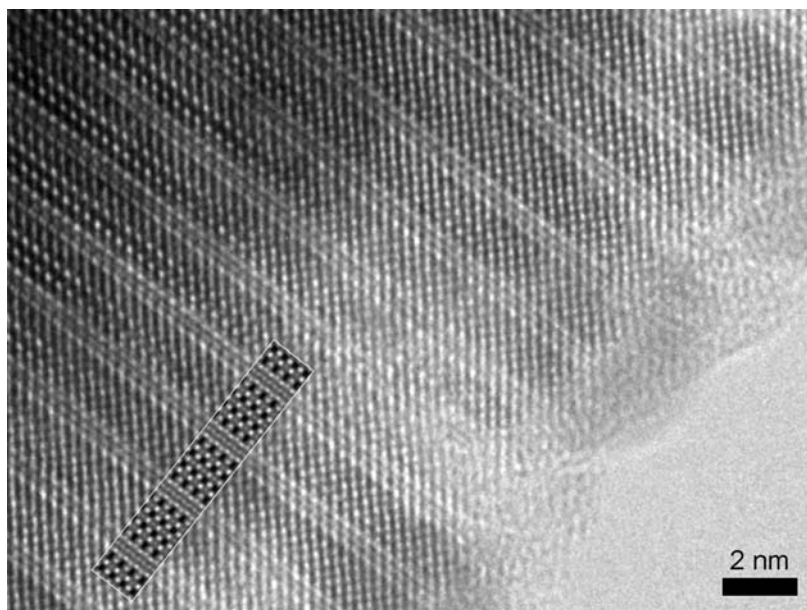


Figura 3.62. Imagen real y simulada de un cristal de $\text{Bi}_2\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

En la Figura 3.63 se presenta la imagen del cristal del óxido con $n = 5$, según el diagrama SAED, cuya orientación es la misma que la que muestra el diagrama de la Figura 3.56. En la imagen se pueden distinguir por el contraste diferentes regiones, de esta forma se observa que la señalada como **a** corresponde a las capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, y que la **b** corresponde a la capa pseudo-perovskita.

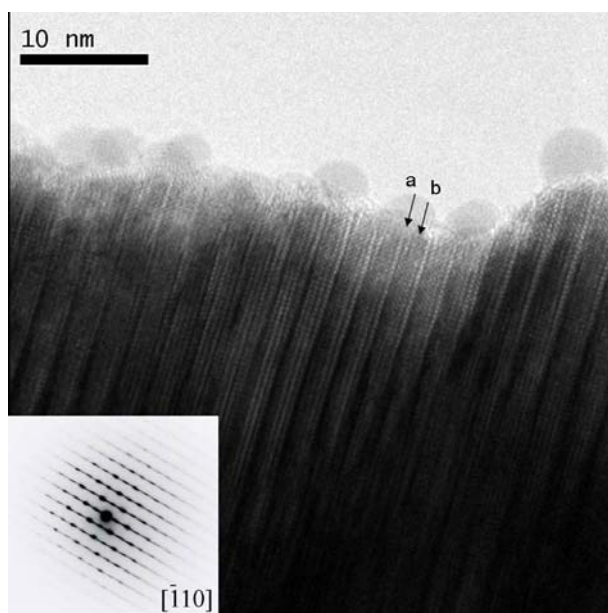


Figura 3.63. Imagen de HRTEM y diagrama SAED (inferior-izquierda) de la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

En la imagen 3.64 se distinguen tres partes. La imagen principal comprende una zona amplia del cristal de $n = 5$, en la que se puede observar que la estructura está ordenada. De toda la micrografía se señala una zona para estudiarla en detalle, que se amplía y muestra abajo a la izquierda. En la zona inferior-derecha se muestra el perfil de contraste de la zona señalada del cristal. Cada pico de intensidad por encima de las 450 cuentas corresponde a la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, mientras que en la zona intermedia se distinguen las 5 capas de octaedros que forman la capa pseudo-perovskita de la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. Entre ambas figuras se puede distinguir la posición de las capas, de forma que en la imagen real ampliada, se distinguen 2 celdillas unidad de la fase Aurivillius, que miden aproximadamente 5 nm, lo que equivale a la longitud del eje c de la fase con $n = 5$ (Figura 3.59).

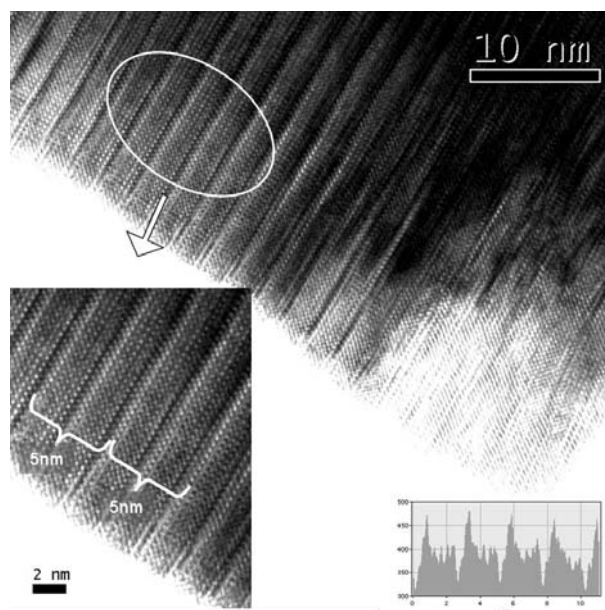


Figura 3.64. Imagen de HRTEM y perfil de contraste (inferior-derecha) de la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

En la imagen de la Figura 3.65 se presenta un cristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ con su correspondiente simulación. En ella se pueden distinguir los distintos bloques, así como corroborar que se trata de la fase con $n = 5$.

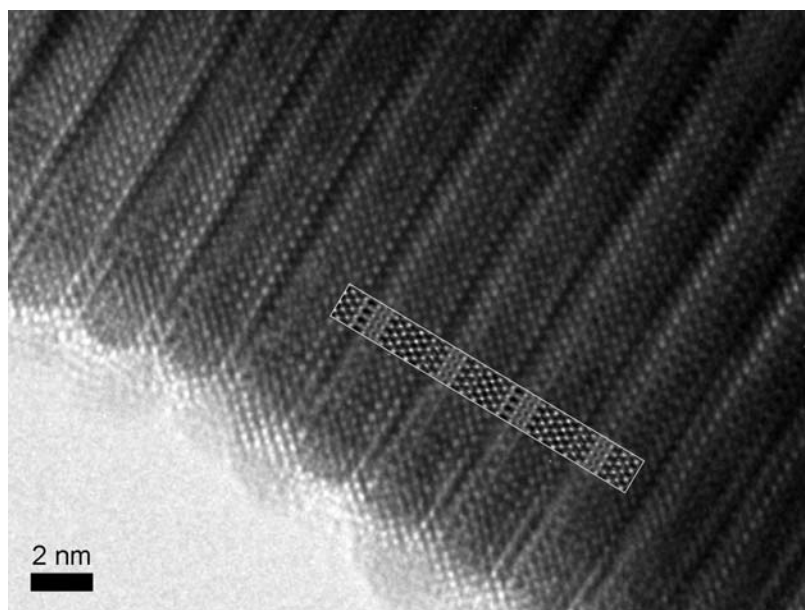


Figura 3.65. Imagen real y simulada de un cristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

El diagrama SAED de la Figura 3.66, mostrado abajo a la derecha, corresponde a la muestra formada a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 + 3\text{SrCO}_3$ tras los tratamientos mecánico y térmico.

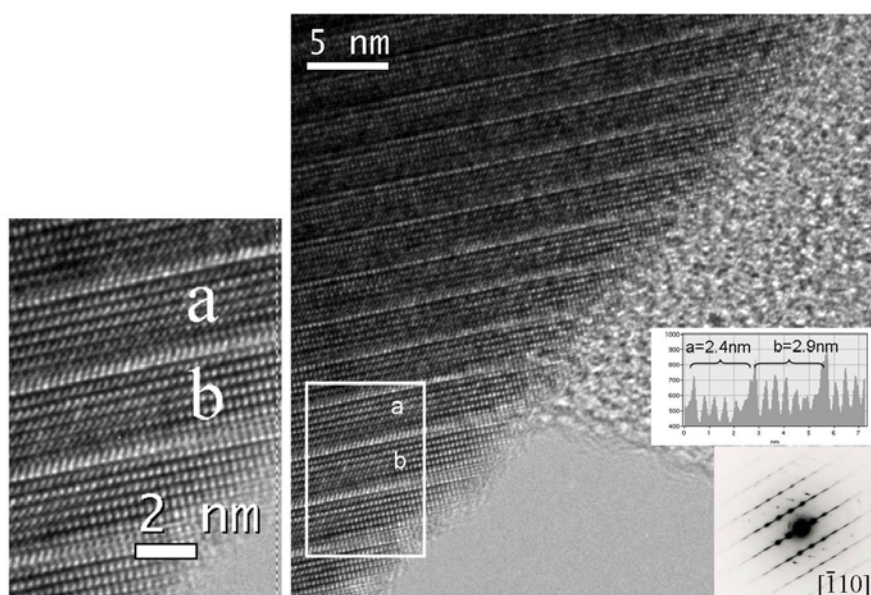


Figura 3.66. Imagen de HRTEM, perfil de contraste de la zona señalada, ampliada (izquierda), y diagrama SAED (inferior-derecha), de la muestra formada a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 + 3\text{SrCO}_3$, tras los tratamientos mecánico y térmico.

La asignación de los máximos de difracción del diagrama SAED con la fase $n = 5$ no es posible, pero tampoco con $n = 6$. Esto puede deberse a los intercrecimientos que presenta el cristal a lo largo del eje c . En la imagen real del cristal (Figura 3.67) hay una zona marcada, de la que se muestra el perfil de contraste (izquierda) y se amplia (derecha). La región señalada como **a** corresponde a media celdilla unidad de la fase Aurivillius con $n = 5$, pues mide 2.4 nm, mientras que **b**, que mide 2.9 nm, corresponde a la de $n = 6$, tal y como aparece señalado en el perfil de contraste de esa zona. El conjunto de puntos más claros en la imagen y señalados por la flecha, corresponde a capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ y entre ellas se encuentran los bloques pseudo-perovskita. Desde la imagen del perfil se mide la longitud de cada media celdilla unidad que indica la coexistencia de fases con $n = 5$ (**a**), $n = 6$ (**b**) y $n = 7$ (**c**); por tanto, se concluye la existencia de intercrecimientos.

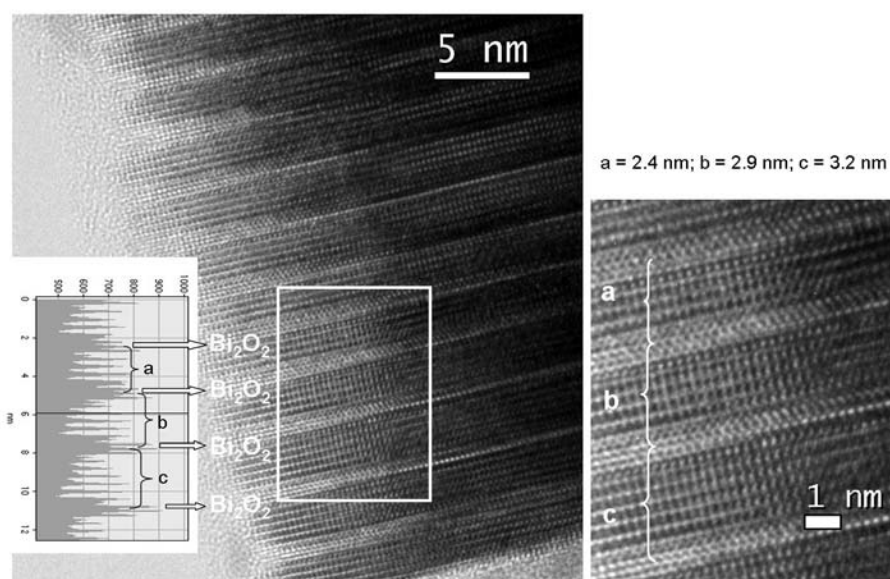


Figura 3.67. Imagen de HRTEM, perfil de contraste (inferior-izquierda) e imagen tratada (inferior-derecha), de la zona señalada de la fase formada a partir $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 + 3\text{SrCO}_3$ tras los tratamientos mecánico y térmicos.

En las demás imágenes de alta resolución, no mostradas en esta Memoria, se observa que la mayor parte de los cristales de esta muestra se asignan a la fase con $n = 5$ y que la presencia de $n = 6$ es importante, mientras que la fase con $n = 7$ es muy minoritaria. Lo más destacable de este estudio es la presencia en el cristal de zonas con $n = 6$, la fase deseada que por DRX no se ha podido detectar. La Figura 3.68 muestra una imagen procesada a partir de la

de la zona que presenta la fase con $n = 6$ de la Figura 3.67 y sobre ella, está superpuesta la estructura idealizada de la fase $Bi_4Sr_3Ti_6O_{21}$, con la que concuerda a la perfección.

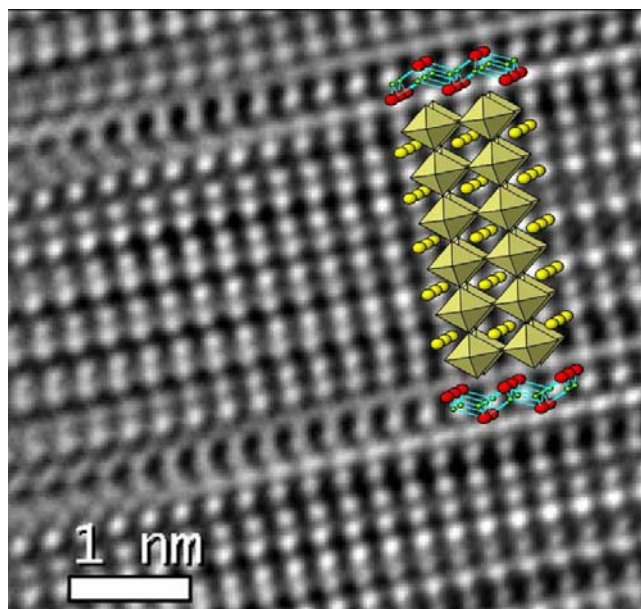


Figura 3.68. Imagen de HRTEM de la fase con $n = 6$, $Bi_4Sr_3Ti_6O_{21}$, con la estructura idealizada superpuesta.

3.7. Fases sintetizadas por activación mecanoquímica

La síntesis por activación mecanoquímica presenta grandes ventajas frente a otros métodos, sin embargo, existen multitud de factores que afectan a la reactividad del precursor y por consiguiente, a las condiciones de síntesis de las fases deseadas.

3.7.1. Influencia del tipo de mortero, tiempo de molienda y tipo de reactivo

Los factores influyentes en el método de la mecanoactivación y descritos en esta Memoria son: el tipo de mortero, el tiempo de molienda empleado y el tipo de reactivo.

- Los *tipos de mortero* utilizados son el mortero vibratorio y el planetario, que presentan distintos mecanismos de acción en la molienda. Para estudiar la influencia de estos dispositivos en la síntesis de las fases Aurivillius, se toma como referencia el tiempo de molienda empleado

hasta obtener el precursor amorfo a la DRX (ya que en ningún caso tiene lugar la mecano-síntesis). Los resultados están resumidos en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Tiempos de molienda para que el precursor de cada fase Aurivillius sea amorfo a la DRX.

| | $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ | $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ |
|---------------|---------------------------------------|---|--|
| M. vibratorio | 144 h | 168 h | 336 h |
| M. planetario | - | 12 h | 36 h |

El tiempo necesario en el mortero planetario ronda el 20 % del requerido por el vibratorio, es decir, si los reactivos iniciales se trataran mecánicamente en ambos molinos durante un mismo tiempo, la reactividad del precursor del molino planetario sería mayor que la del vibratorio. En definitiva, se puede afirmar que el mortero planetario es más enérgico que el vibratorio.

La contaminación de los morteros podría ser otra limitación, sin embargo, al analizar los precursores obtenidos tras los mayores tiempos de molienda, en cada uno de los morteros, no se detecta la presencia de Fe.

- El *tiempo de molienda* influye en la reactividad de los compuestos iniciales, lo que afecta al camino de formación de las fases Aurivillius.

La síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($n = 4$) en el mortero planetario se estudia a partir de dos precursores, uno activado durante 12 h y otro durante 108 horas. La síntesis del de menor tiempo de molienda (12 h) atraviesa la formación de una fase intermedia tipo fluorita (Bi-Sr-Ti-O), mientras que en la del de 108 horas la fase Aurivillius se obtiene directamente (ver ecuaciones (4) y (5)).

La influencia de los distintos tiempos de molienda en el mortero vibratorio se estudia a partir de los tres precursores obtenidos para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($n = 5$), activados durante 1, 2 y 4 semanas. El precursor activado durante 1 semana reacciona para dar lugar a la fase tipo fluorita y posteriormente a la fase Aurivillius, y el precursor molido durante 4 semanas forma la fase deseada, sin que se detecte la intermedia.

De este modo, independientemente del mortero empleado, se pueden distinguir dos tipos de precursores:

- i) aquellos sometidos a tiempos de molienda cortos, cuyo camino de formación pasa por una etapa intermedia (estructura tipo fluorita) y

- ii) aquellos en los que el tiempo de molienda es largo, donde una mezcla de fases Aurivillius se forma directamente.

- Generalmente, el *tipo de reactivo* empleado influye en la síntesis de las fases. En esta Memoria se estudian las ventajas y desventajas del uso del SrO frente al $SrCO_3$. Los resultados muestran que las condiciones de síntesis no mejoran con SrO como reactivo inicial, que al ser más difícil de manipular se descarta.

3.7.2. Influencia del valor de n

La diferencia fundamental entre las fases sintetizadas es el valor de n , es decir, el tamaño del bloque perovskita situado entre capas $[Bi_2O_2]$; de manera que a mayor valor de n , mayor tamaño del bloque perovskita y, lógicamente, mayor volumen de la celda unidad, lo cual se manifiesta únicamente en la longitud del eje c .

En las síntesis recogidas en esta Memoria y efectuadas por activación mecanoquímica, se observa que la temperatura de formación de la fase intermedia tipo fluorita aumenta con el valor de n , como indican los datos recogidos en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Temperatura de los picos exotérmicos en la curva de ATD, correspondientes a la formación de las fases fluorita y Aurivillius, a partir de los precursores activados en el mortero vibratorio durante 168 h.

| | Formación de la fase tipo fluorita Bi-(Sr)-Ti-O | Formación de la(s) fase(s) tipo Aurivillius |
|----------------------|--|--|
| $Bi_4Ti_3O_{12}$ | 310 °C | 441 °C |
| $Bi_4SrTi_4O_{15}$ | 374 °C | 447 °C |
| $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ | 389 °C | 409 °C |

Lo mismo sucede con la temperatura de formación de la fase Aurivillius pura, independientemente del método empleado. Por mecanoactivación, la fase con $n = 3$ se aísla a 600 °C, la de $n = 4$ se aísla a 600-700 °C y la de $n = 5$ a 900 °C, mientras que la de $n = 6$ no se obtiene pura. Y en el caso de la síntesis por el método de estado sólido tradicional la fase con $n = 3$ se aísla a 900 °C, la de $n = 4$ a 1050 °C y la $n = 5$ no se obtiene pura.

Por otro lado, con respecto a su composición, el contenido de Sr(II) aumenta en las fases estudiadas junto con el valor de n . En el método de la activación mecanoquímica, el reactivo inicial limitante, definido éste como el que más tiempo emplea en reducir su tamaño de partícula durante la molienda, en este caso es el $SrCO_3$. De ahí que las fases con mayor proporción de Sr(II) (mayor valor de n) necesiten tratamientos mecánicos más largos.

Resumiendo, las fases Aurivillius requieren tratamientos mecánicos más largos y temperaturas de formación más elevadas cuanto más alto sea el valor de n . Lo que indica que los óxidos con mayor n son más difíciles de sintetizar.

3.8. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis: comparación

Los resultados más interesantes para comparar los métodos de síntesis tradicional de estado sólido y mecanoactivación se centran en la temperatura de síntesis y tiempos de reacción necesarios (Tabla 3.9).

Tabla 3.9. Resumen de las temperaturas de síntesis de las fases Aurivillius por reacción de estado sólido convencional y activación mecanoquímica.

| | <u>Reacción estado sólido</u> $T^a_{\text{mín. de síntesis fase pura}}$ | <u>Activación mecanoquímica</u> $T^a_{\text{mín. síntesis fases Aurivillius}}$ | <u>Activación mecanoquímica</u> $T^a_{\text{mín. de síntesis fase pura}}$ |
|--|--|---|--|
| $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | 900 °C | 400 °C ¹¹¹ | 600 °C |
| $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ | 1050 °C | 350 °C | 600 °C |
| $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ | No se obtiene pura | 400 °C | 900 °C |

La temperatura de formación de las fases Aurivillius preparadas por mecanoactivación es inferior a las que se necesitan por el método de estado sólido convencional. En el caso de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, la diferencia es de 300 °C y para $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ de 450 °C. Por otro lado, por el método convencional, el óxido $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ no se obtiene puro, mientras que por mecanoactivación se aísla a tan solo 900 °C, temperatura que evita la descomposición y pérdidas de estequiometría por volatilización de bismuto.

Además, la diferencia del tiempo empleado en los tratamientos térmicos es notable. En las fases obtenidas por reacción de estado sólido se utilizan tiempos de 12 horas en cada uno de los tratamientos acumulativos, mientras que en las muestras mecanoactivadas, en algunos casos, tan sólo se emplea 1 hora. Aunque se contara el tiempo empleado durante la molienda, el tiempo total es menor. La molienda no se interrumpe (sin olvidar que los tiempos del mortero planetario son mucho menores que los del vibratorio), mientras que, tras cada tratamiento térmico hay que dejar enfriar la muestra antes de trabajar con ella.

Se puede resumir muy brevemente, diciendo que los métodos mecanoquímicos producen un ahorro, tanto energético como de tiempo, en los procesos de síntesis de este tipo de compuesto.

3.9. Conclusiones finales

El estudio de las fases Aurivillius presentado hasta el momento en esta Memoria, expone las ventajas del método de la activación mecanoquímica frente a la reacción en estado sólido.

Las condiciones de síntesis por el método mecanoquímico de los óxidos $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($n = 3$) y $Bi_4SrTi_4O_{15}$ ($n = 4$) son menos drásticas que por el método cerámico. Por ejemplo, la temperatura de formación para la fase con $n = 4$ disminuye en $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el tiempo requerido se reduce al 27 % del empleado por el método tradicional, en el caso concreto de uno de los precursores preparados en el mortero planetario. En el caso de la fase $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ ($n = 5$), la síntesis por mecanoactivación evita los problemas de descomposición y pérdida de estequiometría que surgen en la reacción de estado sólido; el óxido $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ se llega a obtener puro a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El estudio por HRTEM indica que los intercrecimiento en las fases Aurivillius son frecuentes, y son más abundantes cuanto mayor sea el valor de n . En el caso del análisis de la muestra para obtener $Bi_4Sr_3Ti_6O_{21}$ ($n = 6$), que no se distingue por DRX, se detectan zonas con $n = 5, 6$ y hasta $n = 7$.

Entre los dos tipos de dispositivos empleados, para la síntesis por activación mecanoquímica de las fases Aurivillius, se concluye que el mortero planetario es más rápido y eficaz que el vibratorio.

En ambos morteros, el tiempo de molienda empleado influye en la reactividad de los precursores. El camino de formación de las fases Aurivillius a partir de aquellos precursores preparados durante tiempos cortos de molienda, implica el paso por una etapa intermedia (fase tipo fluorita). En cambio, en aquellas mezclas activadas durante tiempos largos de molienda, al calentar los precursores, la mezcla de fases Aurivillius aparece directamente.

La contaminación proveniente de los morteros de acero, que podría ser un problema, no se observa incluso en los análisis de los precursores activados durante largos tratamientos mecánicos.

Finalmente, en la síntesis de las fases $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_4SrTi_4O_{15}$ y $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ por el método de la activación mecanoquímica obtenemos precursores amorfos a la DRX. El tamaño de partícula es submicrónico, lo que supone grandes ventajas para algunas operaciones posteriores, entre ellas, el procesamiento de materiales cerámicos.

4. Procesado, caracterización mesoestructural y eléctrica de las cerámicas Aurivillius

$[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_{n-3}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}]$ con $n = 3, 4$ y 5

- 4.1. Procesado y caracterización mesoestructural de las
cerámicas
- 4.2. Caracterización dieléctrica
- 4.3. Caracterización piezoeléctrica. Coeficiente d_{33}
- 4.4. Influencia del valor de n
- 4.5. Conclusiones finales

El procesado, caracterización mesoestructural y de las propiedades de las cerámicas Aurivillius de la familia $[Bi_2O_2][Bi_2Sr_{n-3}Ti_nO_{3n+1}]$ con $n = 3, 4$ y 5 , se lleva a cabo con objeto de evaluar la preparación de materiales cerámicos con buena funcionalidad a partir de los precursores mecanoactivados, y estudiar si el método de procesado alternativo tiene alguna repercusión en las propiedades. En este Capítulo se comparan los resultados de las cerámicas preparadas por sinterización convencional, a partir de precursores cerámicos obtenidos por reacción de estado sólido y activación mecanoquímica. En todos los casos, se preparan muestras para caracterización mesoestructural y para caracterización eléctrica. Las cerámicas estudiadas son:

- Cerámicas de $Bi_4Ti_3O_{12}$ procesadas a partir de la fase obtenida por el método de estado sólido tradicional.
- Cerámicas de $Bi_4Ti_3O_{12}$ procesadas a partir del precursor cerámico obtenido por mecanoactivación en el mortero vibratorio durante 168 h (tiempo necesario para que el precursor activado sea amorfo).
- Cerámicas de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ procesadas a partir de la fase obtenida por el método de estado sólido tradicional, a partir de $SrCO_3$.
- Cerámicas de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ procesadas a partir del precursor cerámico obtenido por mecanoactivación en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de los reactivos $SrCO_3$ y SrO .
- Cerámicas de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ procesadas a partir de los precursores cerámicos obtenidos por mecanoactivación en el mortero planetario, a distintos tiempos de molienda, a partir de los reactivos $SrCO_3$ y SrO .
- Cerámicas de $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ procesadas a partir del precursor cerámico obtenido por mecanoactivación en el mortero vibratorio durante 672 h (4 semanas), a partir de $SrCO_3$.

La temperatura de sinterización se varió desde 900 a 1200 °C, con una duración del tratamiento de 5 horas.

4.1. Procesado y caracterización mesoestructural de las cerámicas

Las cerámicas se preparan según el protocolo descrito en el Capítulo 2, apartado 2.2. Los dos tipos de precursores cerámicos empleados son obtenidos a partir: de fases preparadas por el método de estado sólido convencional y del sólido preparado por activación mecanoquímica. Con respecto al primer precursor, una vez formada la fase pura y cristalina, se conforman las pastillas, y luego se sinterizan por el método convencional, donde tiene lugar la densificación y el crecimiento de grano. En el caso del precursor cerámico preparado por activación mecanoquímica, las pastillas se procesan a partir del polvo amorfo según la DRX. La formación de la fase y el crecimiento de grano tienen lugar durante el tratamiento de sinterización. En todos los casos, las cerámicas se caracterizan por DRX, para corroborar que están únicamente constituidas por la fase prevista, sin fases secundarias.

4.1.1. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

El precursor preparado por reacción de estado sólido se obtiene tras someter a los reactivos iniciales ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2$) a varios tratamientos acumulativos hasta 900 °C (Capítulo 3, apartado 3.2.1). Por otro lado, el precursor de la activación mecanoquímica es obtenido tras tratamiento mecánico en un mortero vibratorio durante 168 horas.

Los difractogramas de la Figura 4.1 corresponden a las cerámicas obtenidas a partir de los precursores, formados por ambos métodos, y sinterizadas a 900 y 1050 °C durante 5 horas: en todos ellos aparece la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pura. Las cerámicas procesadas a partir de la fase preparada por el método de estado sólido están texturadas (Figura 4.1a-b). Los diagramas de DRX, con respecto a los valores de la ficha de difracción de la fase en polvo (ICDD-PDF 35-0795), muestran una relación de intensidades mayor de lo que cabría esperar en los picos correspondientes a los índices de Miller de la familia 00l. La orientación cristalográfica según el eje *c*, adoptada por los granos de la cerámica, es consecuencia de la morfología laminar del precursor cerámico. Los cristales tipo Aurivillius tienen forma de placas, donde los ejes *a* y *b* están en el plano de la misma, al que es perpendicular el eje *c*. Las placas rotan durante el prensado en frío, adoptando la posición de equilibrio bajo la tensión mecánica y se apilan una sobre otra. En cambio, las cerámicas preparadas desde el precursor mecanoactivado no están texturadas (Figura 4.1c-d). En los diagramas de DRX de las cerámicas no se observa orientación preferente, pues la relación de intensidades entre ellos es similar a las del diagrama bibliográfico de polvo.

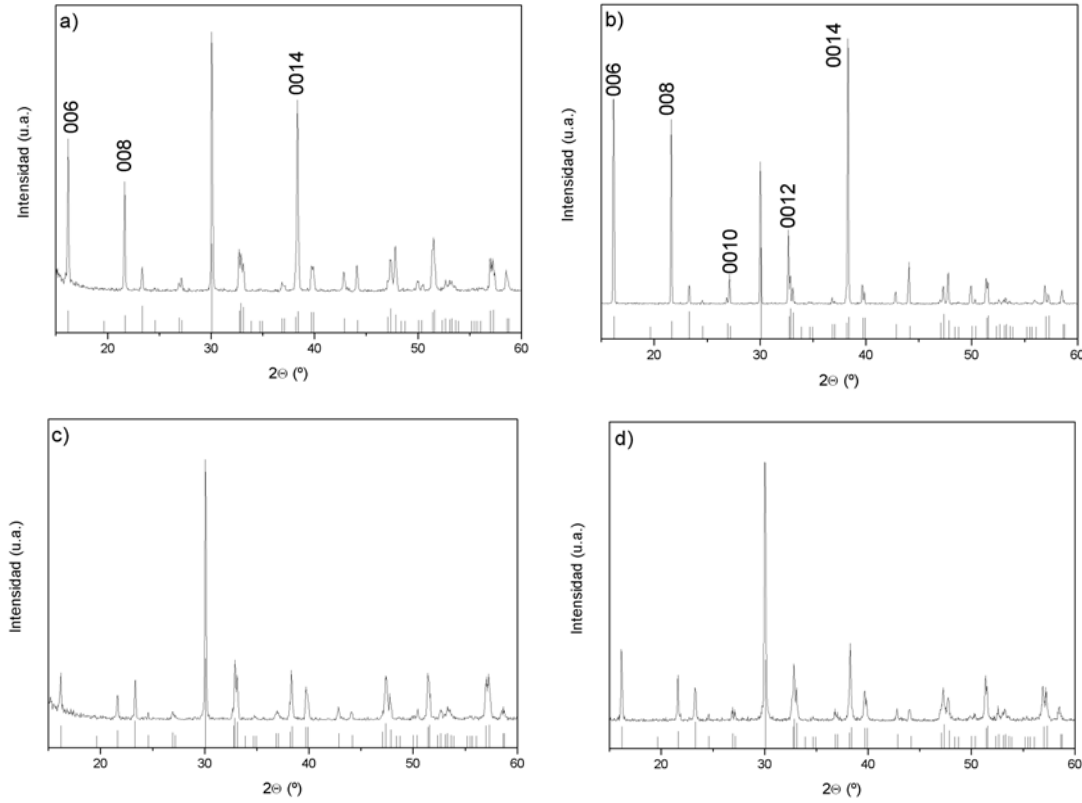


Figura 4.1. Diagramas de DRX de las cerámicas de $Bi_4Ti_3O_{12}$ sinterizadas a a) 900 y b) 1050 °C, procesadas a partir del sólido obtenido por reacción de estado sólido; y c) 900 y d) 1050 °C, procesadas a partir del precursor mecanoactivado en el mortero vibratorio (168 h). Las barras verticales inferiores indican la posición de los picos de $Bi_4Ti_3O_{12}$ en ICDD-PDF 35-0795.

Una vez obtenidas las cerámicas, se pulen para estudiar la microestructura. Las imágenes ópticas de las muestras sinterizadas a 900 °C se presentan en la Figura 4.2. Como se observa en la Figura 4.2a, la cerámica $Bi_4Ti_3O_{12}$ procesada a partir del precursor obtenido por el método de estado sólido presenta una elevada porosidad, entre el 15 y el 30 %. Este resultado es esperable, pues el polvo cerámico se ha obtenido tras someter los reactivos iniciales a varios tratamientos térmicos hasta 900 °C, de manera que no se espera un crecimiento de grano significativo en un tratamiento a la misma temperatura. La imagen de la cerámica procesada a partir del precursor obtenido por mecanoactivación (Figura 4.2b) muestra una mesoestructura más densa que la anterior. La porosidad de la cerámica es del 10 ± 2 %. Las fronteras de grano no se marcan con un calentamiento a 800 °C seguido de un templado, por lo que el tamaño de grano se estudia por SEM en una fractura (Figura 4.3).

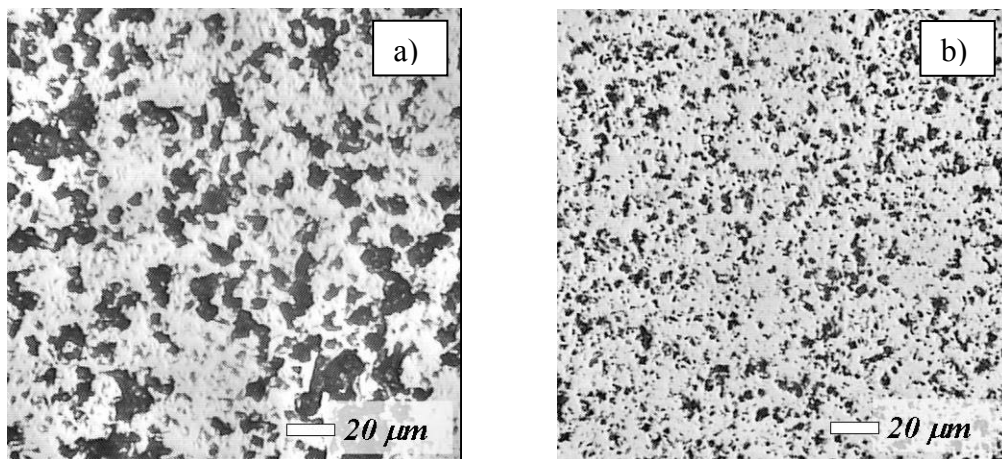


Figura 4.2. Imágenes ópticas de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ procesadas mediante sinterización convencional a $900\text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$, a partir del precursor cerámico preparado por a) reacción de estado sólido y b) por mecanoactivación.

La orientación de los granos de las placas en la cerámica es aleatoria (Figura 4.3), es decir, no están orientadas, tal y como indicaba el estudio de DRX de la misma. Esto se debe a que se parte de un precursor amorfo, con partículas equiaxiales, (Capítulo 3, apartado 3.2.2.1.), formándose la fase durante la sinterización, y adquiriéndose, la forma de plaqueta típica de los óxidos Aurivillius con el crecimiento de grano. Las placas presentan una longitud entre 1.0 y $2.0\text{ }\mu\text{m}$.

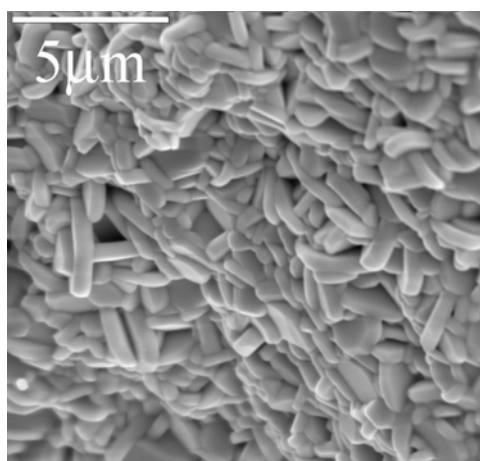


Figura 4.3. Micrografía de SEM de la fractura de la cerámica $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ procesada mediante sinterización convencional a $900\text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$, a partir del precursor cerámico preparado por mecanoactivación.

La densidad de esta cerámica es superior al 90 %, lo que permite la caracterización de sus propiedades eléctricas, sin embargo, la elevada porosidad de la del precursor preparado por reacción de estado sólido impiden esta caracterización. Por lo tanto, a partir de los precursores cerámicos mecanoactivados se pueden preparar cerámicas densas, a temperaturas de sinterización más bajas que los de reacción de estado sólido. Así, se controla el crecimiento de grano, consiguiendo una mesoestructura homogénea y una orientación aleatoria de los granos.

Las cerámicas de $Bi_4Ti_3O_{12}$ sinterizadas a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ /5h se procesan también a partir de los mismos precursores cerámicos. Las imágenes ópticas correspondientes se muestran en la Figura 4.4. Ambas cerámicas presentan porosidades similares, dentro del rango deseado; la cerámica de $Bi_4Ti_3O_{12}$ procesada a partir del precursor cerámico preparado por reacción de estado sólido tiene una porosidad del $7 \pm 1\%$, mientras que la procesada a partir del preparado por mecanoactivación del $6 \pm 1\%$.

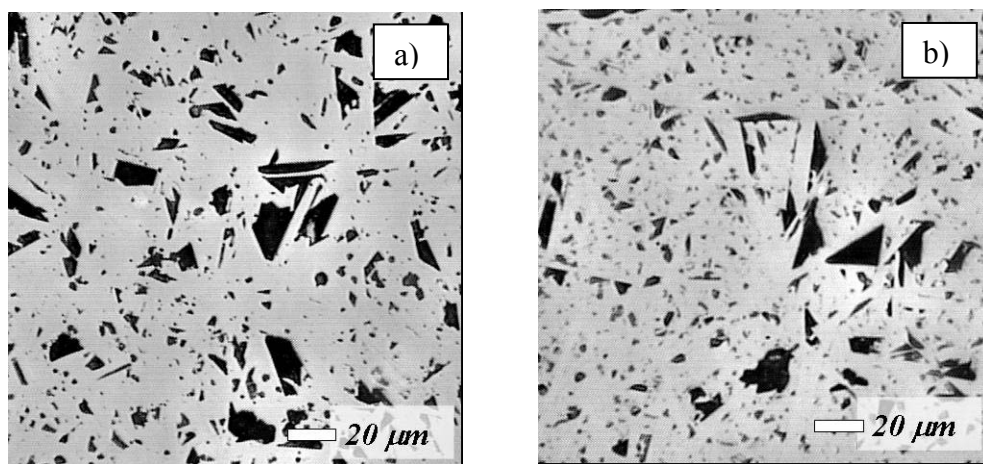


Figura 4.4. Imágenes ópticas de las cerámicas de $Bi_4Ti_3O_{12}$ procesadas mediante sinterización convencional a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ /5h, a partir del precursor cerámico preparado por a) reacción de estado sólido y b) mecanoactivación.

En este caso, un calentamiento a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de un enfriamiento rápido, sí marca las fronteras de grano (Figura 4.5). Las imágenes ópticas de las dos cerámicas muestran la estructura de granos. Ambas presentan placas con longitudes de varias decenas de micras, aunque su anchura parece mayor en el caso de la cerámica preparada por reacción de estado sólido.

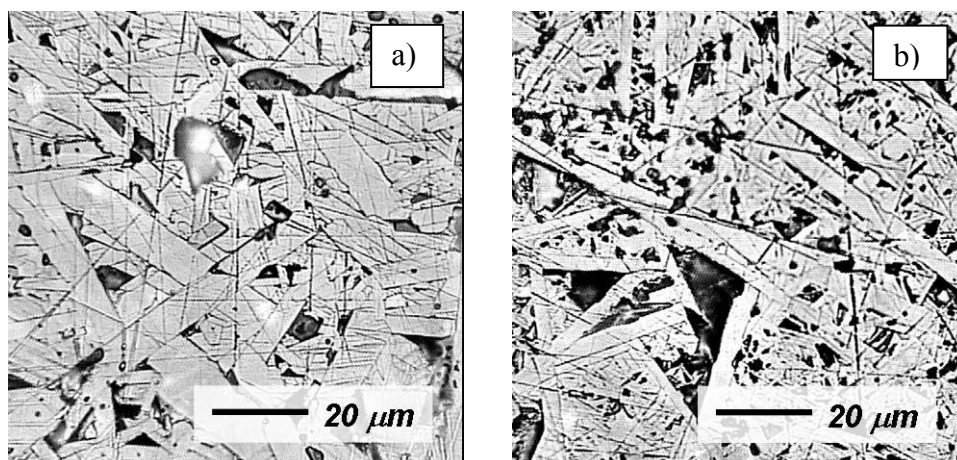


Figura 4.5. Imágenes ópticas de las cerámicas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ procesadas mediante sinterización convencional a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ /5h, a partir del precursor cerámico preparado por a) reacción de estado sólido y b) mecanoactivación.

4.1.2. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$

La influencia de la procedencia de los precursores cerámicos, así como las condiciones de preparación, en el caso de los obtenidos por mecanoactivación, son los factores que se estudian para las cerámicas con $n = 4$. La temperatura de sinterización más adecuada se elige en función de la densidad y mesoestructura de cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesadas desde un precursor activado en un mortero vibratorio (168 h), a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, sinterizadas a diferentes temperaturas, desde 1000 a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Las cerámicas sinterizadas a 1000 y $1050\text{ }^\circ\text{C}$ son fases puras (Figura 4.6a) y el diagrama de DRX no muestra orientación cristalográfica preferente, dato esperable por tratarse de un precursor mecanoactivado. Al aumentar la temperatura de sinterización, el estudio por DRX de las cerámicas revela que a partir de $1050\text{ }^\circ\text{C}$ comienza a formarse una fase secundaria, junto con la $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. La Figura 4.6b corresponde al diagrama de DRX de la cara que durante la sinterización está en contacto con la lámina de Pt utilizada para el tratamiento. En cada uno de los difractogramas se puede apreciar que la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ está formada. En cambio, en los diagramas de DRX de la Figura 4.6c que corresponden a la otra cara de las cerámicas, se observan diferencias. En el caso de la cerámica sinterizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ aparece una fase secundaria, aunque de forma minoritaria. Esta fase no deseada está presente en el resto de las cerámicas, y su proporción aumenta con la temperatura de sinterización. La fase secundaria en las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ sinterizadas a

1100 y 1150 °C es superficial, y su profundidad aumenta para las cerámicas sinterizadas por encima de 1150 °C.

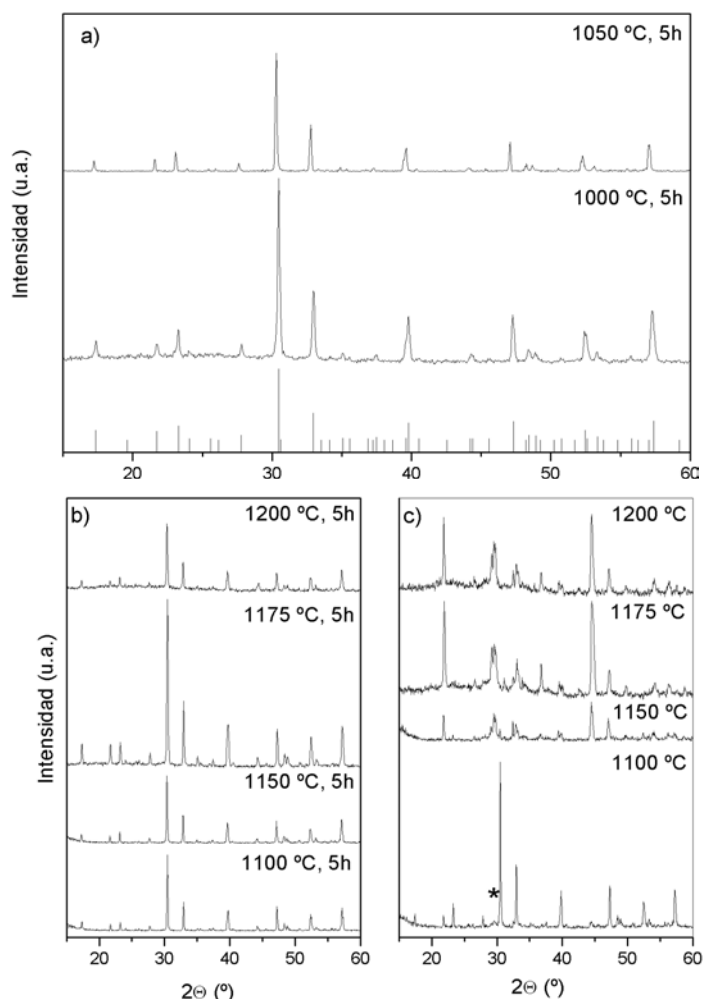


Figura 4.6. Diagramas de DRX de a) las cerámicas de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ procesadas desde el precursor mecanoactivado en el mortero vibratorio (168 h) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$, sinterizadas a 1000 y 1050 °C. b) y c) Diagramas de DRX de distintas caras de las cerámicas de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ sinterizadas a temperaturas superiores. (* = fase secundaria no identificada). Las barras verticales inferiores indican la posición de los picos de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ según ICDD-PDF 43-0973.

Con respecto a la caracterización mesoestructural, las imágenes óptica y electrónica de la Figura 4.7a-b muestran la cerámica $Bi_4SrTi_4O_{15}$ sinterizada a 1000 °C /5h. En la imagen de SEM se pueden distinguir dos tipos de partículas, aquellas donde la fase Aurivillius presenta la morfología típica de estos óxidos, con una longitud de placa entre 0.4 y 1.0 μm , y otras cuyo aspecto es parecido al del precursor, es decir, tiene forma equiaxial (tamaño de grano entre 100 y 150 nm). La cerámica presenta porosidad elevada ($\approx 10\%$). En el caso de la cerámica

$\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ sinterizada a 1050 °C, tanto la densidad como el tamaño de placa son mayores con respecto a la cerámica sinterizada a 1000 °C. La porosidad calculada para la imagen mostrada es $\approx 3\%$ (Figura 4.7c). La cerámica presenta plaquetas con orientación aleatoria, con una longitud de 1.0-1.5 μm y también se pueden apreciar la presencia de pequeños granos equiaxiales de 150 nm de diámetro (Figura 4.7d).

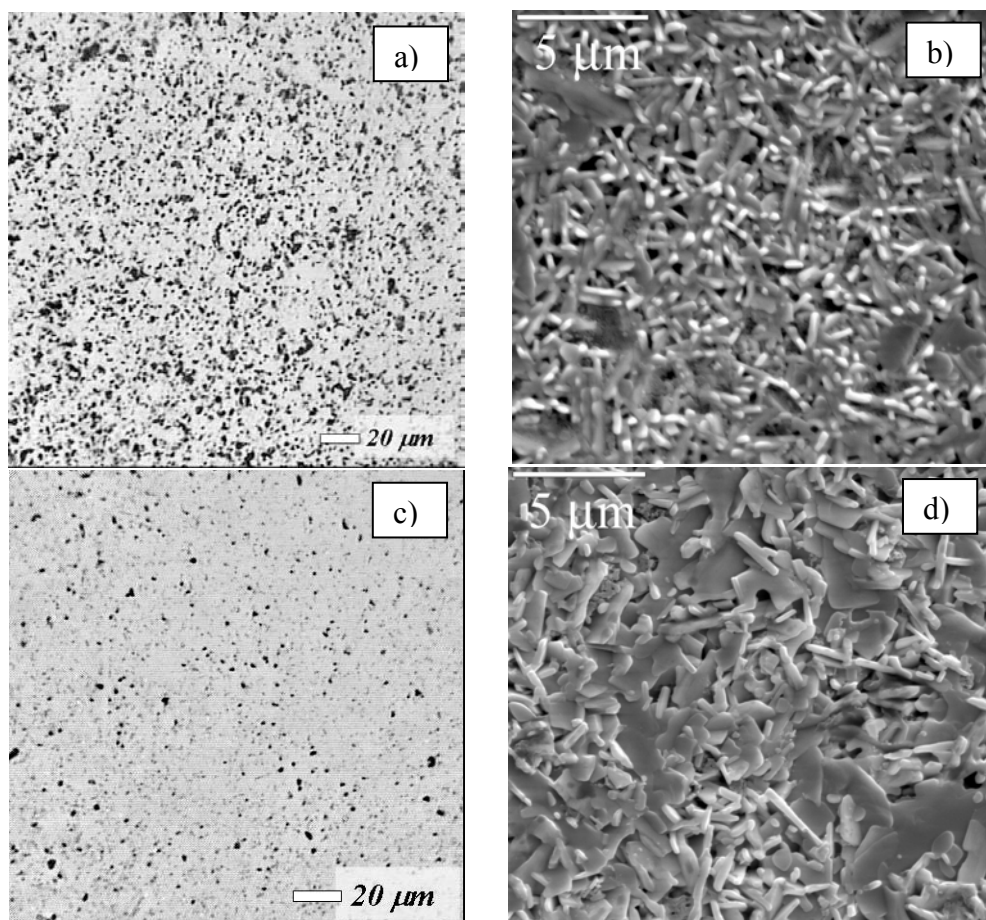


Figura 4.7. Imágenes ópticas de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesadas mediante sinterización convencional a a) 1000 °C y c) 1050°C /5h, a partir del precursor cerámico preparado por mecanoactivación, en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$. Micrografías de SEM de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesadas mediante sinterización convencional a b) 1000 °C y d) 1050°C /5h, a partir del mismo precursor.

La cerámica sinterizada a 1100 °C (Figura 4.8) es similar a la de 1050 °C, con respecto a la porosidad ($\approx 4\%$) y a morfología, con granos equiaxiales y en forma de placas (1.0-2.0 μm).

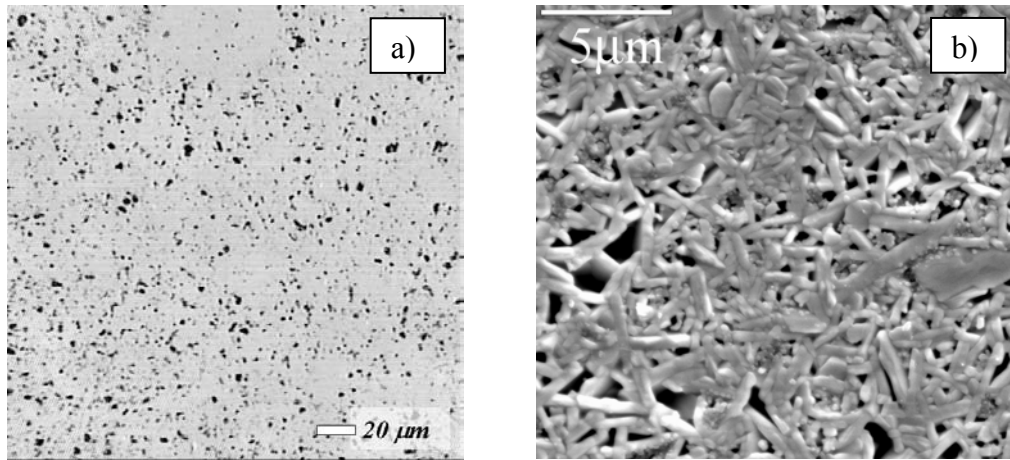


Figura 4.8. a) Imagen óptica y b) micrografía de SEM de la cerámica de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesada mediante sinterización convencional a 1100°C /5h, a partir del precursor cerámico preparado por mecanoactivación en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$.

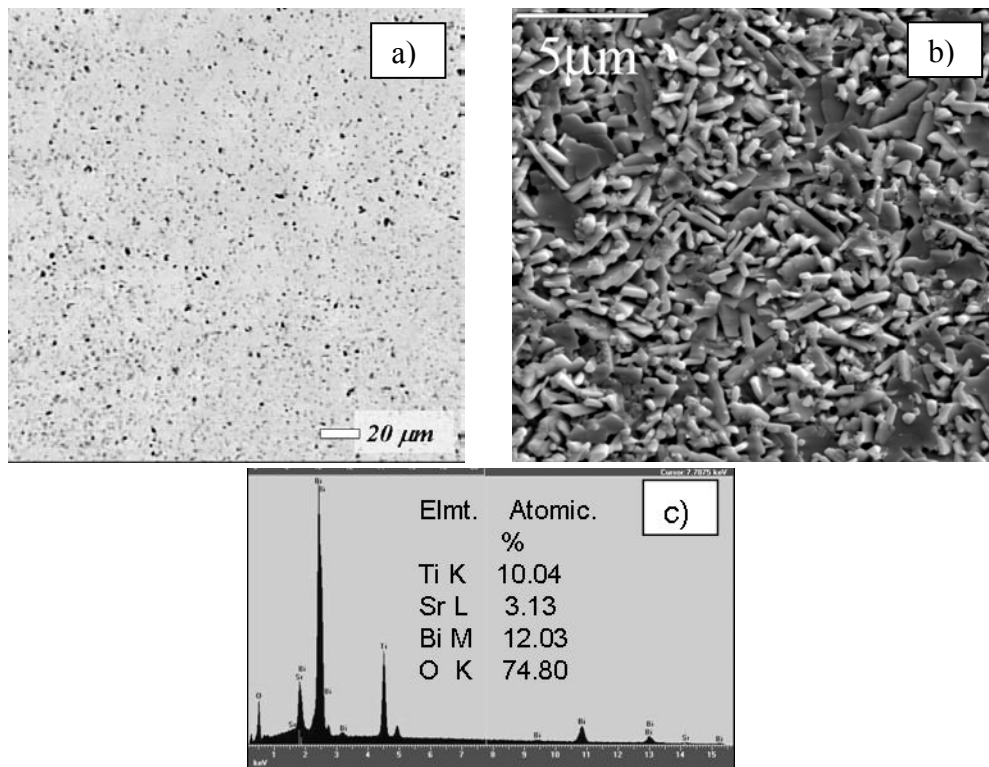


Figura 4.9. a) Imagen óptica y b) micrografía de SEM de la cerámica de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesada mediante sinterización convencional a 1150°C /5h, a partir del precursor cerámico preparado por mecanoactivación en el mortero vibratorio durante 168 h, a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$. c) Diagramas de EDX de la misma.

En el caso de la cerámica sinterizada a 1150 °C (Figura 4.9a-b), la porosidad es baja ($\approx 3\%$) y el tamaño de placa se encuentra entre 1 y 4.0 μm . El análisis de EDX muestra que la composición de la cerámica conserva aproximadamente la estequiometría (Figura 4.9c), sin embargo los diagramas de DRX indican la formación de una fase secundaria.

El crecimiento de grano de la cerámica $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ sinterizada a 1200 °C es excesivo, se encuentran plaquetas de hasta 20 μm (Figura 4.10a). Además, el análisis de EDX (Figura 4.10b) muestra que no se conserva la estequiometría debido a pérdidas de bismuto durante la sinterización, detectándose por DRX la misma fase secundaria que en el caso de la cerámica anterior, pero con una mayor proporción relativa.

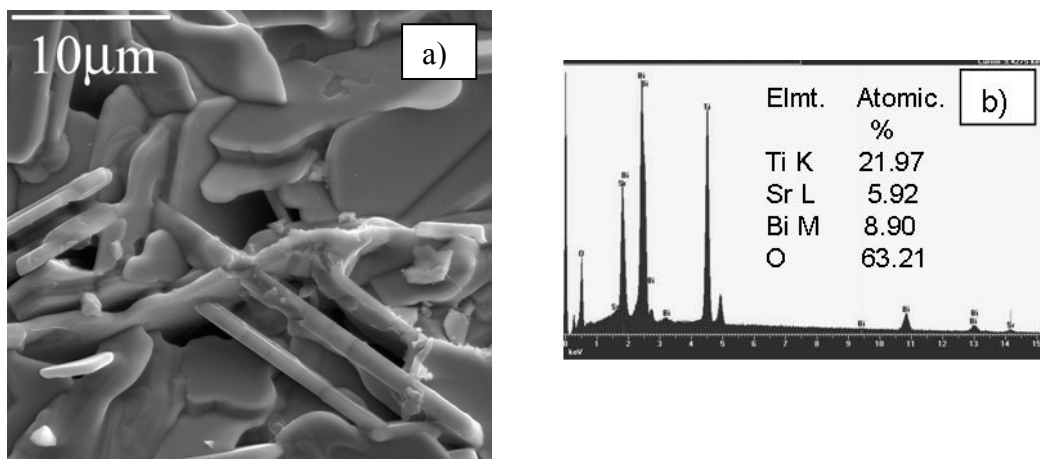


Figura 4.10. a) Micrografía de SEM de la cerámica de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesada mediante sinterización convencional a 1200 °C /5h, a partir del precursor cerámico obtenido por mecanoactivación en el mortero vibratorio, durante 168 h, a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3+4\text{TiO}_2+\text{SrCO}_3$. b) Diagramas de EDX de la misma.

Dadas las pérdidas de estequiometría detectadas, tanto en la cerámica sinterizada a 1150 °C como en la de 1200 °C, así como la presencia de una fase secundaria detectable por DRX, ambas cerámicas quedan descartadas para determinar sus parámetros eléctricos.

Teniendo en cuenta que el grado de porosidad de las cerámicas sinterizadas y la presencia o ausencia de la fase secundaria, se concluye que tanto 1050 °C como 1100 °C son temperaturas de sinterización adecuadas. No obstante, puesto que uno de los objetivos buscados con el uso de métodos alternativos de síntesis consiste en reducir las temperaturas de sinterización, se escoge la cerámica sinterizada a 1050 °C para estudios posteriores.

En la Figura 4.11 se muestran los diagramas de DRX de diversas cerámicas procesadas a partir de precursores cerámicos preparados por el método de estado sólido y por activación

mecanoquímica. En el caso del molino vibratorio, sólo se muestra el resultado correspondiente al precursor obtenido con SrO , dado que los resultados con $SrCO_3$ han sido discutidos previamente. El precursor obtenido por reacción de estado sólido se obtiene tras los tratamientos térmicos descritos en el Capítulo 3, apartado 3.3.1. Los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$ requieren varios tratamientos acumulativos hasta $1050\text{ }^{\circ}C$ para formar la fase pura. El precursor se conforma y sinteriza a $1050\text{ }^{\circ}C/5h$ (Figura 4.11a). Lo mismo se hace con los precursores mecanoactivados (Figura 4.11b-f), donde los reactivos iniciales son molidos en un

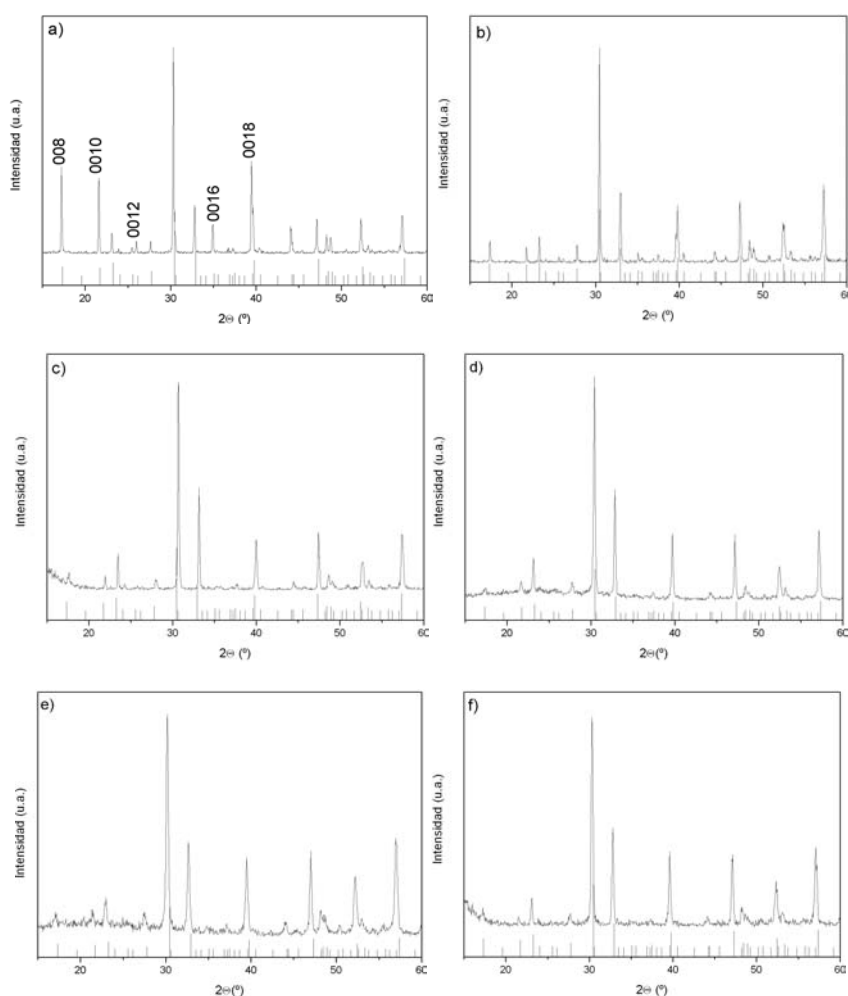


Figura 4.11. Diagramas de DRX de las cerámicas de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ sinterizadas a $1050\text{ }^{\circ}C$, durante 5h, procesadas desde a) el polvo obtenido por reacción de estado sólido; el precursor mecanoactivado en el mortero b) vibratorio (168h) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$; c) planetario (12h) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$; d) planetario (108h) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$; e) planetario (12h) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$; y f) planetario (90h) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$. Las barras verticales inferiores indican la posición de los picos de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ según ICDD-PDF43-0973.

mortero vibratorio o planetario, a distintos tiempos de molienda y con reactivos iniciales de estroncio diferentes. Al igual que en las cerámicas con $n = 3$, se observa la ausencia de textura en las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesadas a partir de los precursores mecanoactivados, en contraste con la procesada desde el obtenido por estado sólido. Todas las cerámicas obtenidas corresponden a una fase pura. En los difractogramas de las cerámicas procesadas desde precursores activados, el conjunto de reflexiones alrededor de $37^\circ(2\theta)$ muestra picos más definidos en el caso de la cerámica obtenida a partir del precursor molido en un mortero vibratorio (Figura 4.11b) que en las procesadas en los planetarios. Así, las fases en las cerámicas a partir de un vibratorio presentan mayor cristalinidad, lo que también podría indicar un aumento en el tamaño de grano.

Desde el punto de vista mesoestructural, la cerámica procesada a partir del precursor cerámico preparado por reacción de estado sólido presenta una porosidad del 10.5 %, con un tamaño de placa entre 1.5 y 5 μm (Figura 4.12); puesto que el precursor cerámico se ha obtenido tras varios tratamientos térmicos hasta 1050 $^\circ\text{C}$, no se esperaba crecimiento de grano significativo durante la sinterización de la misma, y por tanto, la densidad es baja. Por otro lado, en la Figura 4.13, se muestran las imágenes ópticas de alguna de las cerámicas obtenidas desde los precursores mecanoactivados: todas ellas presentan una porosidad inferior al 8 %.

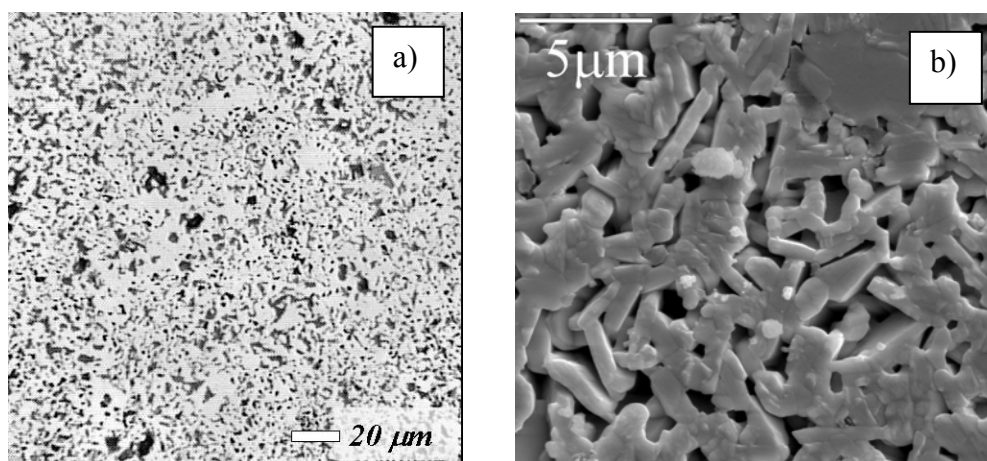


Figura 4.12. a) Imagen óptica y b) micrografía de SEM de la cerámica de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesada mediante sinterización convencional a 1050 $^\circ\text{C}$ /5h, a partir del precursor cerámico preparado por reacción de estado sólido.

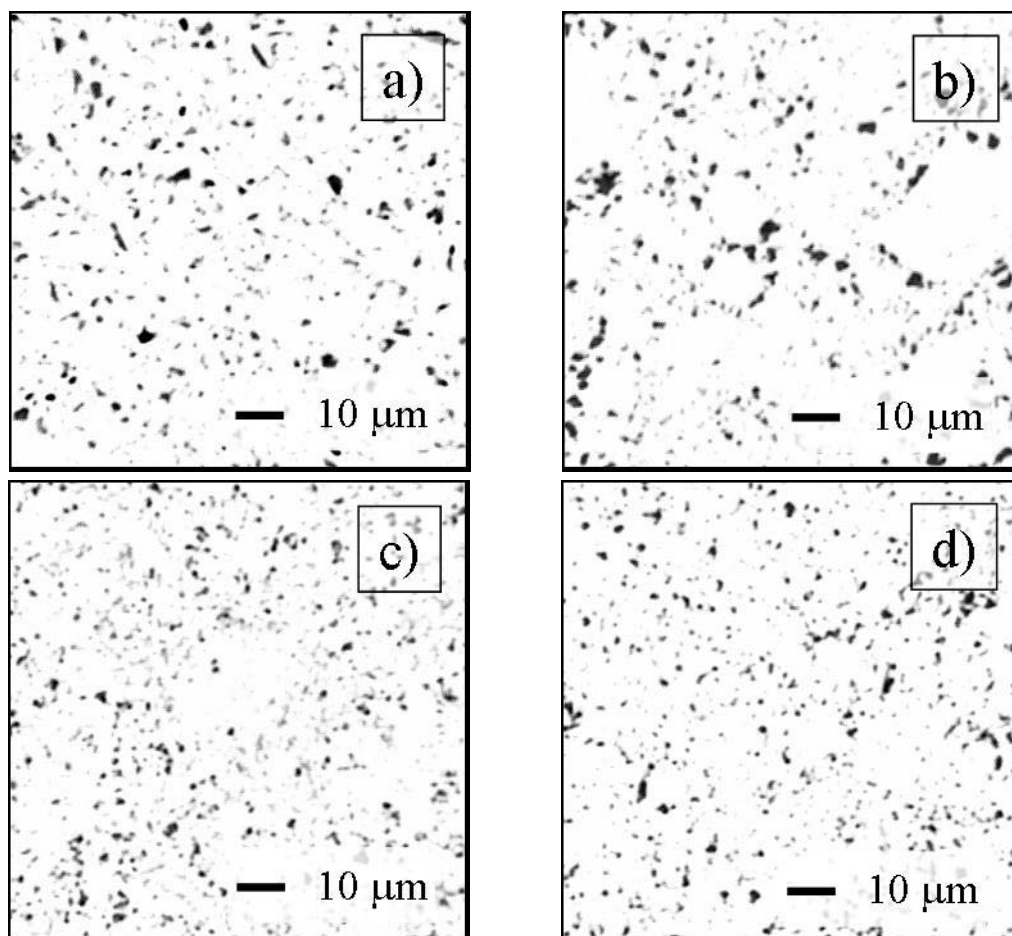


Figura 4.13. Imagen óptica de las cerámicas de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ procesadas mediante sinterización convencional a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, a partir del precursores mecanoactivados en el mortero a) vibratorio (168 h) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$; b) planetario (12 h) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$; c) planetario (12 h) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$; y d) planetario (90 h) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$.

En la imagen de microscopía electrónica (SEM) (Figura 4.14) se distingue la estructura de grano de las cerámicas: en todas ellas la morfología no es homogénea, tal y como muestran las imágenes. Entre ellas, se presenta otra imagen de la cerámica sinterizada a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ a partir del precursor mecanoactivado desde los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$ (Figura 4.14a), con el fin de comparar la mesoestructura frente a la del precursor desde $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$ (Figura 4.14b), también molido en el mortero vibratorio. Todas ellas presentan dos tipos de grano, los equiaxiales y los de aspecto laminar, ambos fases Aurivillius. En la Figura 4.14b, el tamaño de los granos equiaxiales es de 160 nm , y las plaquetas tienen longitudes entre 0.5 y $2.5\text{ }\mu\text{m}$. Las cerámicas preparadas desde los precursores activados en el mortero vibratorio presentan tamaños de placa mayores que los del planetario. El tamaño de las plaquetas en la

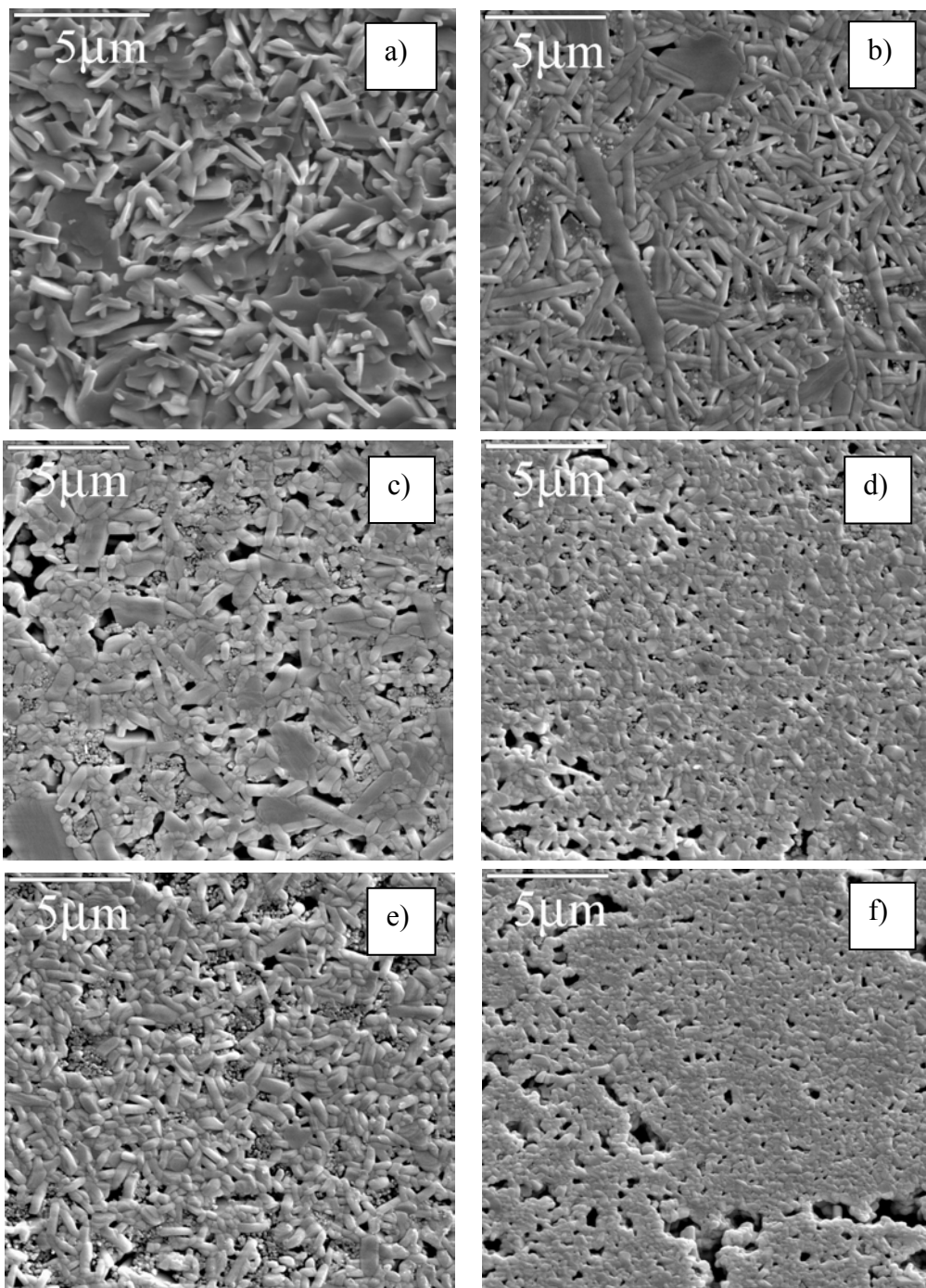


Figura 4.14. Imagen de SEM de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesadas mediante sinterización convencional a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ /5h, a partir del precursores mecanoactivados en el mortero a) vibratorio (168 h) a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$; b) vibratorio (168 h) a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrO}$; c) planetario (12 h) a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$; d) planetario (108 h) a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$; e) planetario (12 h) a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrO}$; f) planetario (90 h) a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrO}$.

cerámica obtenida desde el precursor molido 12 horas abarca desde 0.4 a $1.0\ \mu\text{m}$, y entre 0.4 y $0.7\ \mu\text{m}$ en el caso de la de 108 horas (Figuras 4.14c-d, respectivamente). La procesada desde el precursor con SrO como reactivo inicial molido en el mortero planetario durante 12 horas, también presenta regiones con partículas esféricas, de unos $100\ \text{nm}$, y plaquetas, desde 0.3 a $1\ \mu\text{m}$ (Figura 4.14e). En la cerámica a partir del precursor molido durante 90 horas, la mayoría de las partículas en la imagen son equiaxiales con tamaños variables entre 150 y $600\ \text{nm}$ (Figura 4.14f), inferiores a la cerámica anteriormente descrita.

4.1.3. Cerámica de $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$

Las cerámicas de $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ se procesan únicamente desde el precursor activado, y no se preparan a partir de la fase obtenida por el método convencional, debido a los problemas de pérdida de estequiometría o descomposición que presenta (Capítulo 3, apartado 3.4.1.). Estos inconvenientes quedan descartados en la cerámica desde el precursor activado, al escoger $1050\ ^\circ\text{C}$ como temperatura de sinterización. Las cerámicas de $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$, presentan una fase pura, aunque poco cristalina (Figura 4.15a). La micrografía de la cerámica con $n = 5$ (Figura 4.15b) muestra dos tipos de partículas, una donde la fase Aurivillius tiene la forma de plaquetas clásica, con una longitud de $\approx 0.7\ \mu\text{m}$, y otra de granos equiaxiales de $\approx 100\ \text{nm}$, presentes en toda la cerámica.

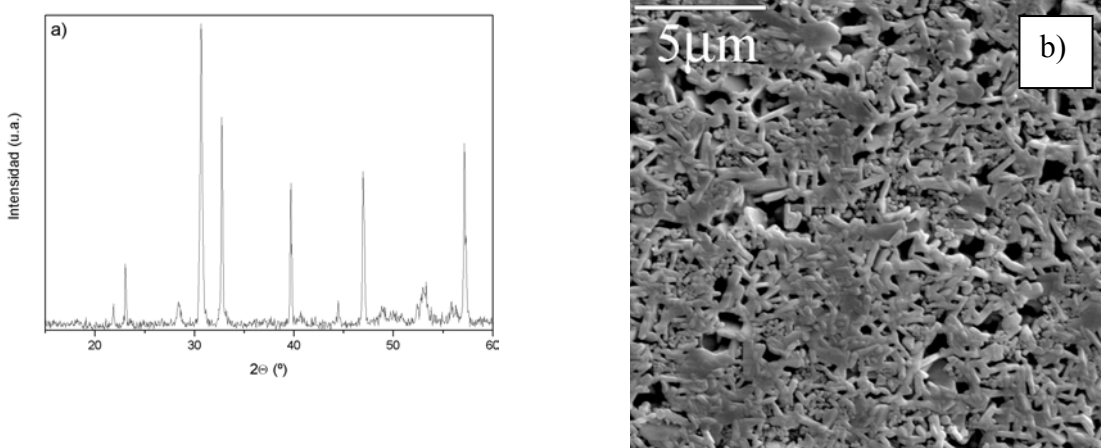


Figura 4.15. a) Diagrama de DRX y b) micrografía de SEM de la cerámica de $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ sinterizada a $1050\ ^\circ\text{C}$, durante 5h, procesada desde el precursor mecanoactivado en el mortero vibratorio (4 semanas) a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$.

4.1.4. Influencia de los precursores cerámicos

El precursor cerámico influye fuertemente en la mesoestructura de la cerámica, lo que debe repercutir en las propiedades eléctricas. Si se parte del precursor preparado por reacción de estado sólido, las plaquetas se colocan de forma apilada durante el tratamiento de sinterización. En cambio, en el caso de los precursores mecanoactivados, durante la sinterización las plaquetas se forman y crecen aleatoriamente, de manera que los granos de las cerámicas no están orientados, tal y como indican los diagramas de DRX. La falta de textura en las cerámicas puede ser una ventaja en las aplicaciones eléctricas, ya que las fases tipo Aurivillius presentan una fuerte anisotropía en sus propiedades. Por ejemplo, la conductividad, que limita la polarización de las cerámicas, es significativamente mayor en el plano *ab* que en la dirección *c*.

El precursor cerámico de partida mecanoactivado presenta un aspecto equiaxial, que se compacta con mayor facilidad en la preparación de la pastilla en verde. La alta reactividad de los sólidos activados permite obtener cerámicas densas, a temperaturas de sinterización menores a las habituales con precursores preparados por reacción de estado sólido. Al reducir la temperatura de sinterización se evitan los posibles problemas de pérdidas de estequiometría, así como un crecimiento de grano exagerado. En la Tabla 4.1 se presenta un resumen del estudio mesoestructural de las cerámicas estudiadas.

Tabla 4.1. Porosidad y tamaño de grano de las placas de las cerámicas procesadas mediante sinterización convencional, a partir del precursor cerámico preparado por reacción de estado sólido (RSS) y por activación mecanoquímica en el mortero vibratorio (MV) a varias temperaturas durante 5h. [n3 = $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (reactivos iniciales: $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2$), n4 = $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ (reactivos iniciales: $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$) y n5 = $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (reactivos iniciales: $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{TiO}_2 + 2\text{SrCO}_3$)].

| Cerámica | Porosidad (%) | Tamaño placa (plano <i>ab</i>) (μm) |
|-------------------------------|---------------|---|
| n3-RSS-900 | abierta | - |
| n3-MV-900 | 10 ± 2 | 1.4 - 2.3 |
| n3-RSS-1050 | 7 ± 1 | 5.0 - 20 |
| n3-MV-1050 | 6 ± 1 | 5.0 - 2.0 |
| n4-RSS-1050 | ≈ 11 | 1.5 - 5.0 |
| n4-MV-SrCO ₃ -1000 | ≈ 10 | 0.4 - 1.0 |
| n4-MV-SrCO ₃ -1050 | ≈ 3 | 1.0 - 1.5 |
| n4-MV-SrCO ₃ -1100 | ≈ 4 | 1.0 - 2.0 |
| n4-MV-SrCO ₃ -1150 | ≈ 3 | 1.0 - 4.0 |
| n4-MV-SrCO ₃ -1200 | - | Hasta 20 |
| n5-MV-SrCO ₃ -1050 | ≈ 13 | 0.5 - 1.0 |

En el caso de las cerámicas de $Bi_4Ti_3O_{12}$, el método de la mecanoactivación permite obtener cerámicas densas a tan solo 900 °C, mientras que por reacción de estado sólido no se consiguen.

Los resultados de las cerámicas de $Bi_4SrTi_4O_{15}$, sinterizadas a varias temperaturas, indican que 1050 °C es la temperatura óptima, pues se consiguen cerámicas densas y sin los problemas que implican las altas temperaturas. La cerámica de $Bi_4SrTi_4O_{15}$, procesada a partir del precursor obtenido por reacción de estado sólido y sinterizada a 1050 °C, presenta porosidad abierta, por lo que no se medirá su permitividad dieléctrica. Tampoco se caracteriza eléctricamente la cerámica del precursor preparado por mecanoactivación y sinterizada a 1000 °C, con una porosidad muy elevada (10 %). Finalmente, no se estudiarán las cerámicas procesadas a partir del precursor obtenido por mecanoactivación, sinterizadas a 1150 y 1200 °C, pues se forma una fase secundaria pobre en bismuto.

La mesoestructura de las cerámicas sinterizadas a 1050°C, obtenidas desde precursores mecanoactivados en varias condiciones, presenta dos tipo de granos, unos equiaxiales y otros en forma de plaquetas, todos ellos son fases tipo Aurivillius (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Tamaño de los granos de las cerámicas de $n = 4$ procesadas mediante sinterización convencional a 1050 °C /5h, a partir del precursores activados en el mortero vibratorio tras 168 h de molienda (MV) y planetario tras 12 (MP12), 90 (MP90) y 108 (MP108) h de molienda a partir de los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$ (C) y SrO (O).

| Cerámicas | Tamaño: granos equiaxiales (nm) | Tamaño placas (plano ab) (μm) |
|-----------|---------------------------------|---|
| MV-C | 150 | 1.0 - 1.5 |
| MV-O | 160 | 0.5 - 2.5 |
| MP12-C | 90 | 0.4 - 1.0 |
| MP108-C | 80 | 0.4 - 0.7 |
| MP12-O | 100 | 0.3 - 1.0 |
| MP90-O | - | 0.15 - 0.60 |

El tamaño de grano de las cerámicas desde el precursor preparado en el mortero planetario es inferior al del vibratorio. Se puede concluir que el tipo de mortero empleado influye más en la mesoestructura de la cerámica que el tipo de reactivo utilizado.

La baja temperatura de sinterización necesaria para procesar la cerámica con $n = 5$ desde el precursor activado, hace que se eviten los problemas de estequiometría, asegurando la preparación de una cerámica donde la fase es pura, con una densificación próxima al 90 %.

4.2. Caracterización dieléctrica

Se mide la permitividad dieléctrica en función de la temperatura a 10 frecuencias diferentes, de 1 a 500 kHz.

4.2.1. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Una de las grandes desventajas que presenta el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ para las aplicaciones ferro-piezoeléctricas, es su alta conductividad. Para mejorar las propiedades dieléctricas del material es importante conocer el origen de la conductividad. Este fenómeno es de tipo iónico, o electrónico, y ha sido estudiado ampliamente en las últimas décadas. En una de las investigaciones reportadas en la bibliografía¹⁷⁴, las muestras policristalinas se someten a presiones parciales de oxígeno y se caracterizan. Los resultados indican que las cerámicas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ presentan conductividad mixta: tanto por iones como por huecos. Esta última se asocia a la presencia de vacantes catiónicas⁸⁶ (probablemente de Bi(III)) o a impurezas aceptoras. Por encima de 600 °C predomina la conductividad por vacantes de oxígeno. Por otro lado, los resultados de las medidas llevadas a cabo en un monocristal de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ indican que la conductividad iónica sólo sucede a lo largo del plano ab , siendo prácticamente nula en el eje c ⁷⁸, posiblemente debido al carácter aislante de la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$. La ausencia de conductividad a lo largo del eje c hace interesante el control de la textura en la cerámica¹⁷⁵. En cualquier caso, la conductividad total presenta una gran anisotropía en todo el rango de temperaturas, desde 130 a 750 °C⁹⁰.

La permitividad dieléctrica de las cerámicas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, en cualquiera de las condiciones de sinterización, sufre una fuerte dispersión por encima de 200 °C y a frecuencias superiores a 1 Hz, como consecuencia de la conductividad del material. Esta conductividad se puede evaluar, tal y como hacen Shulman et al.⁸⁶, a partir de la componente imaginaria de la permitividad dieléctrica. Esta magnitud es linealmente proporcional a la inversa de la frecuencia en ausencia de relajaciones dieléctricas. En la Figura 4.16, se muestra esta relación para las cerámicas en estudio.

A continuación, en la Tabla 4.3 se muestran los valores de conductividad tomados a 500 °C, para todas las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ medidas, temperatura a la que, tomados cinco puntos de la gráfica a frecuencias bajas, el factor de correlación es superior a 0.999. Al comparar las cerámicas procesadas a partir del precursor mecanoactivado entre sí, la conductividad aumenta

con la temperatura de sinterización, lo que está relacionado con un aumento de tamaño de grano. Sin embargo, las medidas de la conductividad en las cerámicas procesadas a partir de los precursores obtenidos por ambos métodos y sinterizadas a 1050 °C, presentan diferencias que no son explicables por la relación de tamaños de grano⁸⁶.

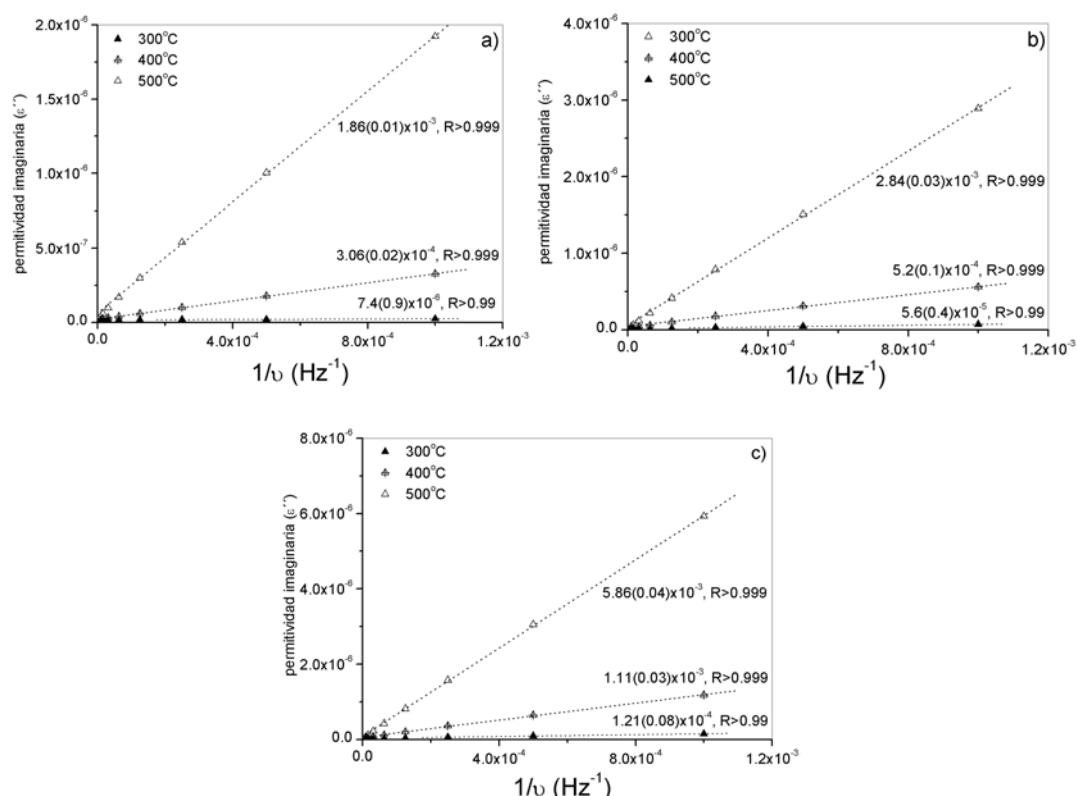


Figura 4.16. Componentes imaginarias de la permitividad dieléctrica representadas en función de la frecuencia, a distintas temperaturas, de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ procesadas a partir del precursor cerámico preparado por a) mecanoactivación, molino vibratorio (168h), sinterizado a 900 °C / 5h, b) reacción de estado sólido sinterizado a 1050 °C y c) mecanoactivación, molino vibratorio (168h), sinterizado a 1050 °C. Criterio de aceptación: pendiente con un factor de correlación $R > 0.999$ con las 5 frecuencias más bajas.

Tabla 4.3. Conductividad a 500 °C (σ) de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$) procesadas mediante sinterización convencional a 900 °C y 1050 °C / 5h, a partir del precursor cerámico preparado por reacción de estado sólido (RSS) y por mecanoactivación (MV).

| Cerámica $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | σ a ($10^{-3} \cdot \text{S/m}$) |
|--|---|
| n3-MV-900 | 1.86 ± 0.01 |
| n3-RSS-1050 | 2.84 ± 0.03 |
| n3-MV-1050 | 5.86 ± 0.04 |

Se propone que en las cerámicas preparadas desde el precursor mecanoactivado, la concentración de defectos responsables de la conductividad por huecos es mayor que en las de estado sólido. Estos defectos son vacantes de bismuto ($V_{Bi}^{''''}$) o bien impurezas aceptoras de carga. Las $V_{Bi}^{''''}$ seguramente aparezcan como consecuencia de la volatilización del Bi_2O_3 a altas temperaturas, y en el caso de la cerámica del precursor activado, la eliminación podría darse en mayor proporción, por la elevada reactividad del mismo, ya que acumula energía mecánica durante la molienda. Por otro lado, la conductividad también se puede dar a través de posibles impurezas, en cuyo caso, probablemente, se incorporarían a la muestra durante la preparación del precursor cerámico mecanoactivado. En el precursor activado se acumulan una gran cantidad de defectos, y puede tomar muy pequeñas cantidades de impurezas del mortero vibratorio, como Fe(III).

En la curva de permitividad dieléctrica en función de la temperatura, de todas las cerámicas sinterizadas, se distinguen 3 máximos. El de mayor temperatura, hacia 650 °C, corresponde a la transición de fase ferro-paraeléctrica. La temperatura de Curie no varía con las condiciones de procesado de las cerámicas (Figuras 4.17a, 4.18a y 4.19a).

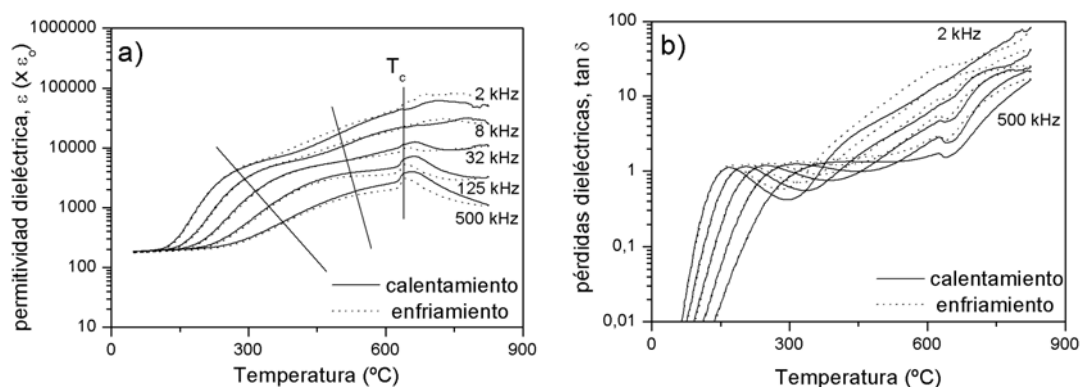


Figura 4.17. Medidas de permitividad dieléctrica y factor de pérdidas, en función de la temperatura, a diferentes frecuencias de la cerámica de $Bi_4Ti_3O_{12}$ sinterizada a 900 °C /5h, procesada a partir del precursor cerámico preparado por mecanoactivación, molino vibratorio, 168h. (T_c = Temperatura de Curie).

Por debajo de la temperatura de Curie, en todos los casos se observan dos fenómenos de relajación dieléctrica^{70,78,176}. Mediante la representación de las pérdidas ($\tan\delta$) frente a la temperatura (Figuras 4.17b, 4.18b y 4.19b) se puede estudiar qué tipo de unidad polarizable es la responsable de los picos de relajación. En el rango de frecuencias analizado, el movimiento

de iones o de cargas espaciales contribuye a la pérdida dieléctrica, ya que llevan asociada la relajación de un dipolo eléctrico. Los máximos se han asociado a pequeños movimientos de vacantes de oxígeno ($V_O^{\bullet\bullet}$) que resultan en polarización iónica (al someter a la muestra al campo eléctrico)^{70,91,177}.

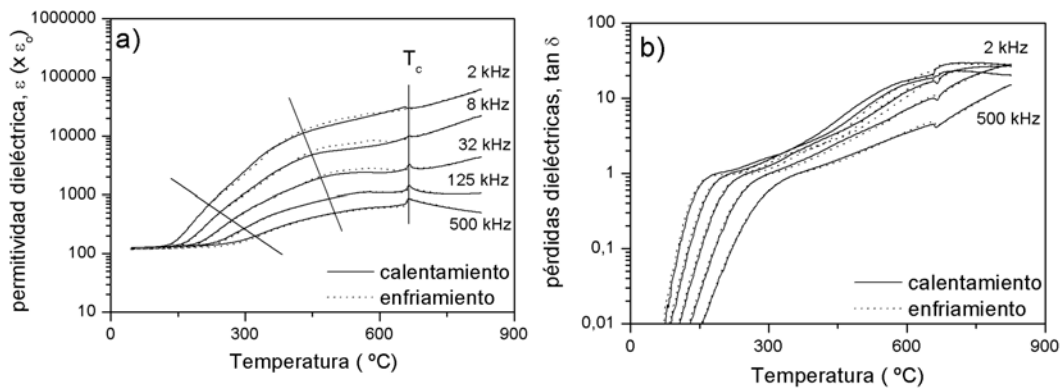


Figura 4.18. Medidas de permitividad dieléctrica y factor de pérdidas, en función de la temperatura, a diferentes frecuencias de la cerámica de $Bi_4Ti_3O_{12}$ sinterizada a 1050 °C /5h, procesada a partir del precursor cerámico preparado por reacción de estado sólido. (T_c = Temperatura de Curie).

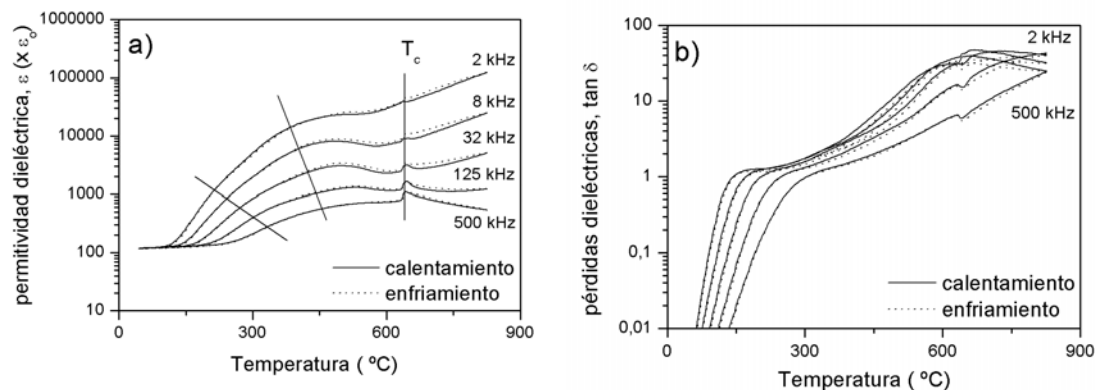


Figura 4.19. Medidas de permitividad dieléctrica y factor de pérdidas, en función de la temperatura, a diferentes frecuencias de la cerámica de $Bi_4Ti_3O_{12}$ sinterizada a 1050 °C /5h, procesada a partir del precursor cerámico preparado por mecanoactivación, molino vibratorio, 168h. (T_c = Temperatura de Curie).

Uno de los estudios que da información sobre los mecanismos responsables de la relajación es la representación del tiempo de relajación (τ), y el cálculo de la energía de activación asociada. A partir de las posiciones de los máximos de relajación observados en una

representación del factor de pérdidas, y asumiendo una relación tipo Arrhenius, se calcula la energía de activación:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} = \tau_0 e^{\frac{E_a}{KT}}$$

La ecuación relaciona el tiempo de relajación (τ) de la unidad polarizable en función de un factor preexponencial (τ_0), E_a es la energía de activación, K la constante de Boltzmann y T la temperatura a la que se sitúa el máximo de relajación.

En la literatura se aportan datos de τ de cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ procesadas a partir de un precursor obtenido por reacción de estado sólido y los resultados muestran que la frecuencia característica $1/\tau_0$ es de aproximadamente de $0.9 \cdot 10^{11}$ Hz y la energía de activación es de 0.70 – 0.74 eV^{70,91,178}. Según estos datos, la frecuencia característica obtenida se encuentra dentro del rango de frecuencias de 10^{11} y 10^{13} Hz, lo que corresponde con un mecanismo iónico y, como se ha mencionado antes, se propone que los responsables de los movimientos iónicos causantes del primer máximo de relajación sean los oxígenos. La energía de activación puede verse como una barrera energética que separa dos posiciones en la red. Cada ión en la red del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ presenta diferente carga efectiva, y según los estados de oxidación descritos por Withers et al.²³, el mecanismo esperado, es decir, los saltos de oxígenos, se pueden producir en las capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ o en las $[\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{10}]$. En el bloque pseudo-perovskita, los saltos tendrían lugar con un ángulo de 45° con respecto al plano ab , pero esto no es posible, puesto que a lo largo del eje c no se aprecian cambios en la permitividad dieléctrica⁷⁰, según estudios realizados sobre monocristal¹⁷⁹. Por lo tanto, y de acuerdo con lo anteriormente expuesto, los movimientos de oxígenos en el caso de la cerámica procesada a partir del precursor obtenido por reacción de estado sólido, se dan a lo largo de la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$. Existen otros estudios en concordancia con este resultado, en los que mediante la técnica de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS)¹⁸⁰, se propone que las $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ se encuentran en la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$.

En la gráfica correspondiente a la cerámica $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, procesada a partir del precursor mecanoactivado y sinterizado a 900 °C (Figura 4.17b), el máximo entre 50 y 500 °C es más pronunciado, estrecho y simétrico que los demás. Un análisis tipo Arrhenius proporciona una constante de tiempo y energía de activación de $3.9 \cdot 10^{-13}$ s ($0.3 \cdot 10^{13}$ Hz) y 0.31 eV, respectivamente (Figura 4.20). Se han considerado sólo los 6 primeros máximos a temperaturas bajas, ya que están menos afectados por la conductividad. El valor de la frecuencia se encuentra

en el rango esperado, mientras que la energía de activación disminuye frente a lo esperado, lo que indica que el movimiento se realiza a través de los oxígenos, pero no de igual manera que en la cerámica procesada a partir del precursor obtenido por reacción de estado sólido. En la literatura¹⁸¹ se describe que la energía de activación para el salto de vacantes de oxígeno en el $SrTiO_3$ es de 0.25 eV, es decir, del mismo orden de magnitud que en la cerámica de $Bi_4Ti_3O_{12}$ procesada desde el precursor preparado por mecanoactivación. La medida se realiza sobre todas las orientaciones posibles, puesto que el crecimiento de grano en la sinterización es aleatorio, y no se puede distinguir si los cambios de la permitividad dieléctrica son o no nulos a lo largo del eje c . Estos resultados sugieren que en ésta cerámica las vacantes de oxígenos responsables de la relajación dieléctrica se dan también en la capa pseudo-perovskita.

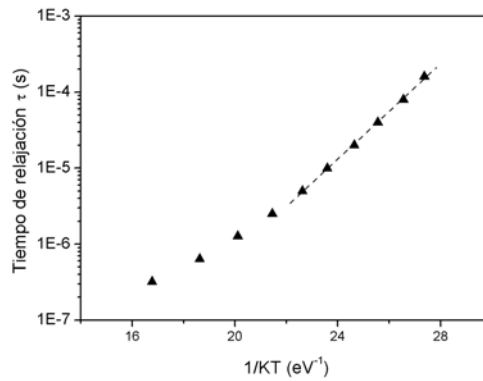


Figura 4.20. Tiempo de relajación en función de la inversa de la temperatura del máximo de relajación, a varias frecuencias, de la cerámica de $Bi_4Ti_3O_{12}$ procesada mediante sinterización convencional a 900 °C /5h, a partir del precursor cerámico preparado por mecanoactivación (molino vibratorio, 168h).

Los primeros máximos destacados en las Figuras 4.18b y 4.19b, son más anchos y menos definidos que en la Figura 4.17b, lo que impide obtener el tiempo de relajación, y la energía de activación. De cualquier forma, asumiendo los resultados obtenidos en la literatura, se puede deducir que en las cerámicas procesadas desde el precursor obtenido por reacción de estado sólido, los saltos de los oxígenos se dan en la capa $[Bi_2O_2]$. En el caso de las cerámicas a partir de precursores mecanoactivados, con los datos anteriormente descritos, los saltos iónicos se dan al menos en el bloque pseudo-perovskita, y parece lógico pensar que se den a lo largo de toda la estructura. En el caso del máximo a temperatura intermedia de todas las cerámicas, las pérdidas dieléctricas por conductividad son significativas y dominantes, con lo que en estas regiones y mediante este estudio, los motivos por los que aparecen los máximos no pueden ser resueltos.

El origen de las vacantes puede ser variado, con respecto a las cerámicas procesadas a partir del precursor mecanoactivado, en la cerámica sinterizada a 1050 °C, la temperatura de sinterización puede provocar la volatilización de Bi_2O_3 ⁷⁸, sin embargo este fenómeno no justifica la aparición de las vacantes de oxígeno en la de 900 °C. De ahí, que se pueda pensar que las vacantes en la muestra provienen, además, de un aceptor de carga positiva, es decir, una impureza que probablemente sea hierro proveniente del acero del mortero. Los análisis de espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, Perkin-Elmer, Wellesley, MA) muestran 37 ppm de Fe y 16 ppm de Cr. De esta forma, los cationes Fe(III) sustituirán al Ti(IV), lo que provoca la aparición de estas vacantes. Este mecanismo tendrá lugar en ambas cerámicas procesadas a partir del precursor preparado por activación mecanoquímica. Además, los resultados también son consistentes con la elevada conductividad de estas cerámicas. Por otro lado, existen estudios que indican que mediante la molienda de Bi_2O_3 y Fe, se produce la reducción del Bi(III) a nanopartículas de Bi metálico¹⁸², lo que también podría originar vacantes de carga positiva. Además, en el Capítulo 3 se describen muestras que al llevarlas a condiciones extremas en el tratamiento mecánico, muestran la reducción a Bi elemental del Bi(III), lo que también daría lugar a vacantes aceptoras. Así, las vacantes de las cerámicas a partir de los precursores por mecanoactivación se originan, principalmente, durante el tratamiento mecánico.

En la Figura 4.21 se muestran la evolución de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura a 500 kHz, en las cerámicas procesadas desde el precursor mecanoactivado. Se elige una frecuencia alta porque la contribución de la conductividad en la permitividad

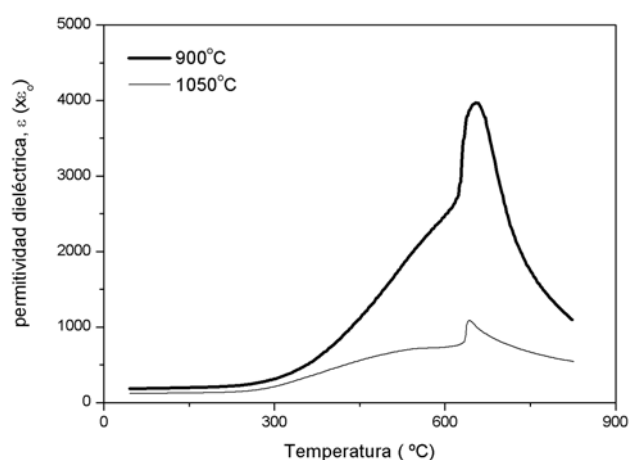


Figura 4.21. Medidas de la permitividad en función de la temperatura a 500 kHz, para las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, procesadas a partir del precursor preparado por mecanoactivación (molino vibratorio, 168h), sinterizadas a 900 °C y 1050 °C (5h).

disminuye al aumentar la frecuencia del campo aplicado. Los resultados muestran que la cerámica sinterizada a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta una mayor permitividad dieléctrica que la de $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente en el rango donde aparece la relajación dieléctrica (Figura 4.21). Esto es un efecto de los tamaños de grano y se debe a fenómenos que ocurren en las fronteras de grano. Hay estudios que lo atribuyen a la polarización de los defectos que aparecen en la superficie de grano. La relación superficie/volumen es inversamente proporcional al tamaño de grano y tiene mayor valor cuando las partículas son pequeñas. Los defectos superficiales que se encuentran en los bordes de grano, suelen ser dipolos formados por átomos de bismuto intersticiales (Bi_i^{\cdot}) unidos a vacantes de oxígeno ($V_O^{\cdot\cdot}$): $O_o = V_O^{\cdot\cdot} + 2e^-$; $Bi_i + e^- = Bi_i^{\cdot}$. El dipolo que forman es $Bi_i^{\cdot} - V_O^{\cdot\cdot}$, y se polariza en la orientación del campo externo aplicado¹⁰⁷. El efecto sobre la polarización total del material depende de la proporción de dipolos que haya y la presencia de éstos es mayor cuantos más bordes de grano se observen, es decir, cuanto menor sea el tamaño de grano.

En las cerámicas sinterizadas a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, a partir del precursor mecanoactivado, los valores de la permitividad dieléctrica son comparables a los de las preparadas desde precursores obtenidos por estado sólido (Figura 4.22). Estas pequeñas diferencias pueden atribuirse a los distintos mecanismos de los movimientos de vacantes (por la capa pseudo-perovskita y/o por la $[Bi_2O_2]$), así como a diferencias de tamaño de grano.

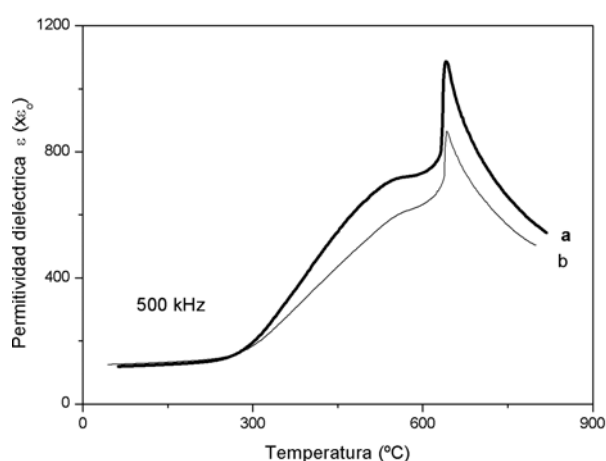


Figura 4.22. Medidas de permitividad en función de la temperatura a 500 kHz, para las cerámicas de $Bi_4Ti_3O_{12}$ sinterizadas a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{h}$. (Precursor cerámico preparado por (a) mecanoactivación y (b) reacción de estado sólido).

4.2.2. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$

Las medidas de permitividad y las pérdidas dieléctricas de las cerámicas procesadas a partir del precursor obtenido por mecanoactivación, en el mortero vibratorio, sinterizadas a 1050 y 1100 °C para este material, se muestran en la Figura 4.23 y 4.24, respectivamente. En el caso de la cerámica sinterizada a 1050 °C tan sólo se observa una anomalía dieléctrica, asociada a la transición ferro-paraeléctrica del material (503 °C). Las curvas de calentamiento y enfriamiento son iguales, a cualquiera de las frecuencias medidas. Con respecto a la cerámica sinterizada a 1100 °C, el máximo presente en las curvas dieléctricas también representa la T_c . Las diferencias en la curva de permitividades de ambas cerámicas no son significativas. Así, la temperatura de sinterización escogida es 1050 °C, tal y como se indicó en el apartado anterior, por ser la más baja. Atendiendo al factor de pérdidas en estas cerámicas, la conductividad es mucho menor que la observada en las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, lo que puede deberse a que contiene estroncio en el bloque pseudo-perovskita. El bloque Sr-Ti-O es más estable que el Bi-Ti-O⁹², con lo que la concentración de vacantes de oxígeno será menor que en la fase con $n = 3$.

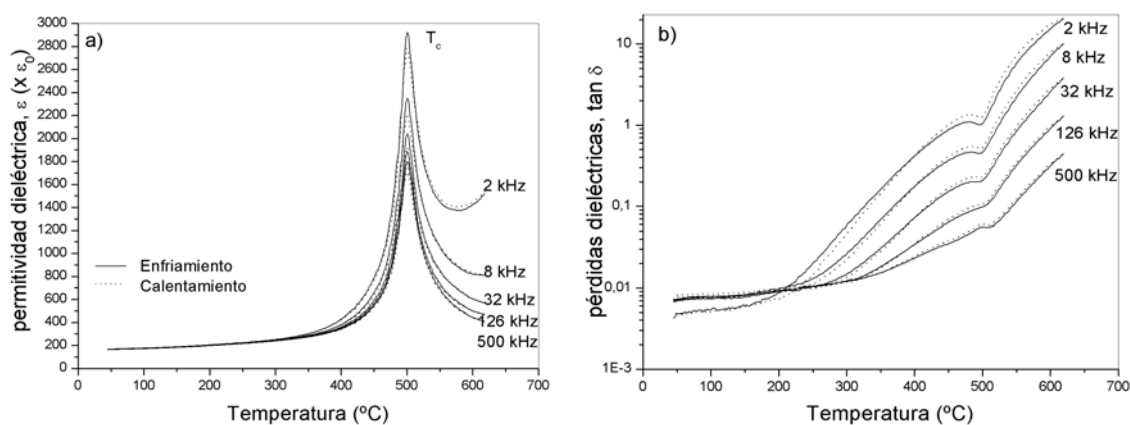


Figura 4.23. a) Medidas de permitividad dieléctrica y b) factor de pérdidas durante el calentamiento y enfriamiento, en función de la temperatura, a diferentes frecuencias, de la cerámica de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesada a partir del precursor cerámico preparado por mecanoactivación en el mortero vibratorio con $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, y mediante sinterización convencional a 1050 °C. (T_c = Temperatura de Curie).

Las medidas dieléctricas realizadas sobre las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ sinterizadas a 1050 y 1100 °C /5h, procesadas a partir del precursor obtenido por mecanoactivación en el mortero vibratorio a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$ y las cerámicas sinterizadas a 1050 °C a partir de SrO, se muestran en la Figura 4.25. Todos los máximos asociados a la transición ferro-paraeléctrica son estrechos y definidos, y las diferencias en las permitividades no son

significativas, ya que se encuentran dentro de la dispersión típica de un conjunto de muestras análogas.

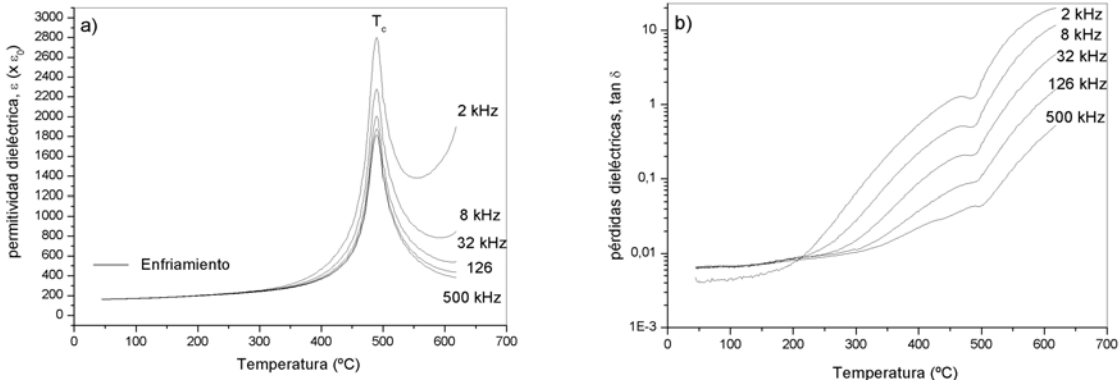


Figura 4.24. a) Medidas de permitividad dieléctrica y b) factor de pérdidas durante el enfriamiento, en función de la temperatura, a diferentes frecuencias, de la cerámica de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ procesada a partir del precursor cerámico preparado por mecanoactivación en el mortero vibratorio con $2Bi_2O_3+4TiO_2+SrCO_3$, y mediante sinterización convencional a 1100 °C. (T_c = Temperatura de Curie).

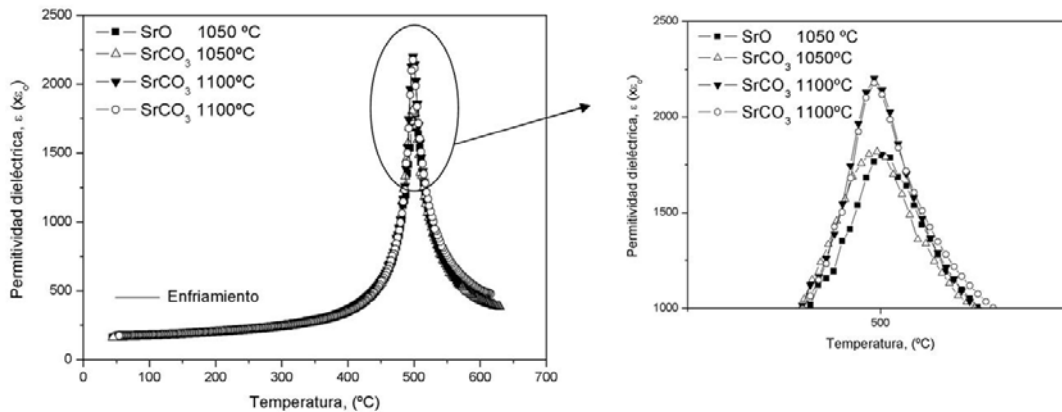


Figura 4.25. Medidas de permitividad dieléctrica en función de la temperatura, a 500 kHz, de la cerámica de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ sinterizada a 1050 °C /5h, procesada a partir de los precursores cerámicos obtenidos en el mortero vibratorio (168 h) y a partir de $2Bi_2O_3+4TiO_2+SrO$ y $2Bi_2O_3+4TiO_2+SrCO_3$.

En el caso de las cerámicas a partir de los precursores preparados en el mortero planetario durante 12 horas, desde los reactivos iniciales $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$ y $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrO$ (Figura 4.26), las diferencias en la curva de permitividad dieléctrica son mínimas. Los resultados coinciden con el estudio mesoestructural, donde la morfología y el tamaño de los

granos de ambas cerámicas es prácticamente el mismo. El uso de uno u otro reactivo (SrCO_3 o SrO) no influye en los resultados obtenidos.

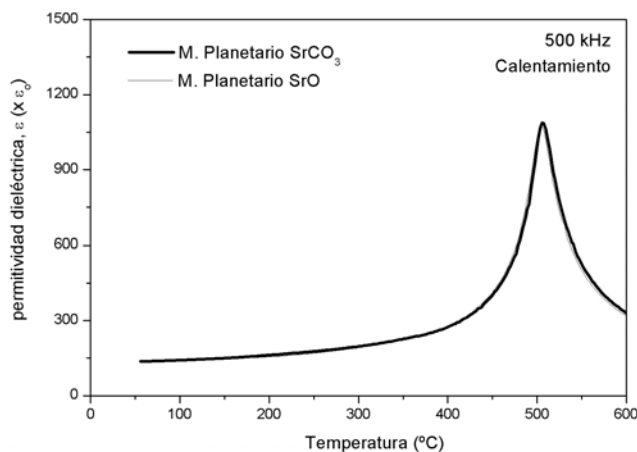


Figura 4.26. Medidas de permitividad dieléctrica en función de la temperatura, a 500 kHz, de la cerámica de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ sinterizada a 1050 °C /5h, procesada a partir de los precursores cerámicos obtenidos en el mortero planetario (12 h) a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrO}$ y $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$.

Para estudiar la influencia del tiempo de molienda al preparar el precursor, se estudian los obtenidos en el mortero planetario. En el caso de las cerámicas obtenidas a partir del reactivo inicial SrCO_3 (12 y 108 horas), no se observan grandes diferencias (Figura 4.27). Por lo tanto, el tiempo de molienda en el uso del mortero planetario no influye prácticamente en las propiedades del material.

Finalmente, se compara la importancia del empleo de uno u otro mortero. Las cerámicas escogidas son aquellas cuyo precursor es amorfo después del tratamiento mecánico mínimo, es decir, tras 168 horas en el mortero vibratorio y 12 en el planetario. En la Figura 4.28 se muestran las medidas realizadas a las cerámicas $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, procesadas a partir de los precursores cerámicos molidos a partir $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$. Puesto que la influencia de los reactivos iniciales no es significativa, la curva con SrO no se muestra. Las cerámicas procesadas desde los precursores activados en el mortero planetario presentan una menor permitividad que las del mortero vibratorio. Los máximos asociados a la transición de las cerámicas en vibratorio son mayores y más estrechos, lo que indica que el resultado está relacionado con la mesoestructura del material. Toda cerámica ferroeléctrica muestra una reducción y ensanchamiento de la anomalía asociada a la temperatura de transición (T_c) al disminuir su

tamaño de grano⁷⁴; y el estudio de la morfología de las cerámicas muestra granos mayores en la formada a partir del precursor molido en un vibratorio que en un planetario. Por otro lado, el estudio del tiempo de molienda y el tipo de mortero con SrO como reactivo inicial, indica unos resultados semejantes al mostrado con $SrCO_3$.

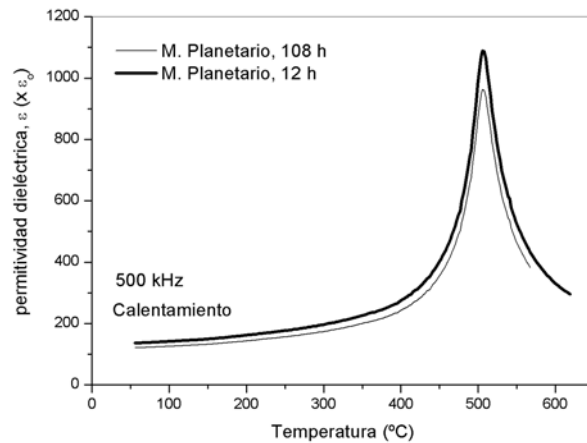


Figura 4.27. Medidas de permitividad dieléctrica en función de la temperatura, a 500 kHz, de la cerámica de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ sinterizada a 1050 °C /5h, procesada a partir de los precursores cerámicos preparados en el mortero planetario durante 12 y 108 h, a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$.

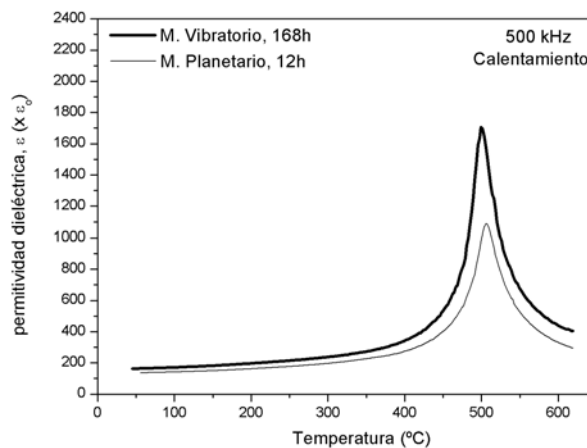


Figura 4.28. Medidas de permitividad dieléctrica en función de la temperatura, a 500 kHz, de la cerámica de $Bi_4SrTi_4O_{15}$ sinterizada a 1050 °C /5h, procesada a partir de los precursores cerámicos preparados en el mortero vibratorio (168 h) y en el planetario (12 h), a partir de $2Bi_2O_3 + 4TiO_2 + SrCO_3$.

4.2.2.1. Influencia del tipo de mortero, tiempo de molienda y tipo de reactivo, en las cerámicas obtenidas por activación mecanoquímica

En todas las curvas de la permitividad dieléctrica con la temperatura, de las cerámicas con $n = 4$, se observa que tanto la curva de calentamiento como la de enfriamiento presentan un único pico alrededor de 500 °C que corresponde a la temperatura de transición ferro-paraeléctrica. Además, la conductividad reflejada en las pérdidas dieléctricas de las cerámicas es baja, por la presencia de Sr(II) en el bloque pseudo-perovskita.

El empleo de SrCO_3 o SrO como reactivos iniciales, en el mortero vibratorio o planetario, no refleja ninguna diferencia en las medidas dieléctricas de las cerámicas. Y en el caso del estudio de las cerámicas procesadas desde el precursor obtenido en el mortero planetario, el tiempo de molienda no influye en la permitividad dieléctrica del material.

Las cerámicas procesadas desde los precursores obtenidos en el mortero vibratorio presentan una mayor permitividad dieléctrica que los obtenidos en el planetario, lo que se debe a un efecto del tamaño de grano.

4.2.3. Cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$

Las cerámicas de una fase Aurivillius con $n = 5$ se han conseguido obtener y caracterizar tras un tratamiento de sinterización a tan sólo 1050 °C. Las curvas de la permitividad dieléctrica y de las pérdidas se muestran en la Figura 4.29. En ellas se observa un primer pico, que corresponde a la transición ferro-paraeléctrica, hacia 260 °C, seguido de una anomalía, por encima de la T_c , a alrededor de 420 °C. En la literatura no se han encontrado datos que expliquen un comportamiento similar. Para el caso del material $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, se describe una anomalía parecida que no debe su origen a una transformación estructural¹⁸³. Sin embargo, la anomalía encontrada en la curva de la cerámica con $n=5$ se observa tanto en el calentamiento como en el enfriamiento (Figura 4.29b) y no se desplaza con la frecuencia, lo que sugiere que se trata de una transición de fase. Las curvas de las pérdidas dieléctricas indican que la conductividad de la cerámica es casi nula, lo que confirma la importancia del catión Sr(II) en la estructura, el bloque Sr-Ti-O aporta estabilidad.

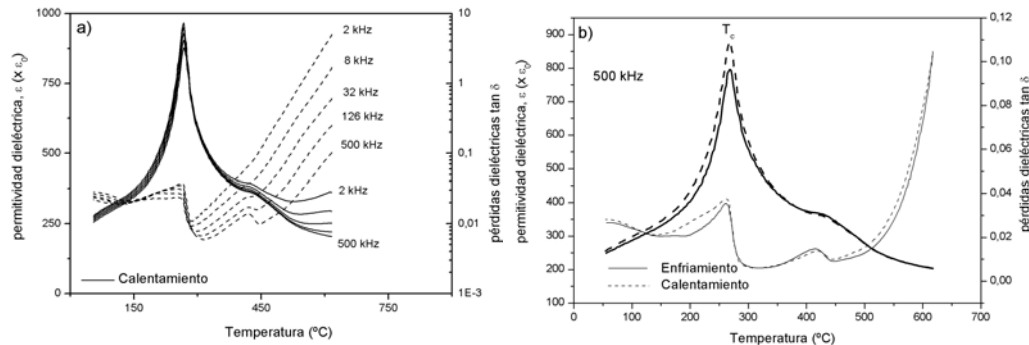


Figura 4.29. a) Medidas de permitividad dieléctrica y factor de pérdidas durante el calentamiento, a varias frecuencias, de la cerámica de $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{18}$ procesada mediante sinterización convencional a 1050 °C /5h, a partir del precursor cerámico preparado por mecanoactivación en el mortero vibratorio durante 4 semanas. b) Curvas de calentamiento y enfriamiento a 500 kHz. (T_c = Temperatura de Curie).

4.3. Caracterización piezoeléctrica. Coeficiente d_{33}

Los valores del coeficiente piezoeléctrico de la cerámica de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ no se pueden medir, pues debido a la elevada conductividad que presenta, el material no se puede polarizar. Los resultados de los experimentos de polarización de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ y $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ se muestran en la Tabla 4.4. Los valores del coeficiente d_{33} se comparan con los aportados en la literatura para evaluar la calidad de la cerámica. Las medidas de las cerámicas de $n = 4$ se realizan sobre aquellas procesadas desde los precursores activados en un mortero vibratorio y planetario.

Tabla 4.4. Coeficiente piezoeléctrico d_{33} de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($n = 4$) y $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($n = 5$). Precursores activados en el mortero vibratorio tras 168 h de molienda (MV) y planetario tras 12 (MP12) y 108 h (MP108) de molienda a partir de los reactivos iniciales SrCO_3 (C) y SrO (O).

| Cerámicas | Condiciones precursor | Temperatura sinterización | Campo aplicado ($\text{KV} \cdot \text{mm}^{-1}$) | d_{33} ($\times 10^{-12} \text{ C N}^{-1}$) |
|-----------|-----------------------|---------------------------|---|---|
| $n = 4$ | MV - C | 1050 | 5 | 25 |
| | MV - C | 1100 | 5 | 25 |
| | MV - O | 1050 | 4 | 10 |
| | MP- C - 12 | 1050 | 5 | 17 |
| | MP- C - 108 | 1050 | 5 | 18 |
| | MP- C - 108 | 1050 | 6 | 22 |
| | MP- O - 12 | 1050 | 5 | 19 |
| $n = 5$ | MV - C | 1050 | 5 | 26 |

En el caso de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, el valor del coeficiente para las procesadas desde precursores obtenidos en un mortero vibratorio con SrCO_3 y sinterizadas a 1050 y 1100 °C está en concordancia con la literatura¹⁸³. Sin embargo, en aquellas cerámicas preparadas desde precursores con SrO , en un mortero vibratorio, sólo se puede aplicar un campo de 4 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, produciéndose la ruptura dieléctrica antes de que se sature y por eso el valor de d_{33} es inferior al esperado.

En las cerámicas procesadas desde precursores preparados en un planetario, a distintos tiempos de molienda con SrCO_3 , el valor del coeficiente piezoeléctrico es inferior al obtenido en el caso del molino vibratorio, al aplicar un campo de 5 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, máximo campo aplicable a estas cerámicas. Sin embargo, se ha comprobado que en las cerámicas que provienen de precursores activados en morteros planetarios si es posible aplicar campos superiores. A las cerámicas procesadas a partir de precursores molidos en un mortero planetario durante 108 horas, se les aplica un campo de 6 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, no se observa la ruptura dieléctrica, y el valor del d_{33} aumenta y se asemeja al de la literatura. Este efecto es una consecuencia del tamaño de grano, el cual es inferior en las cerámicas procesadas desde precursores obtenidos en morteros planetarios que en vibratorios.

En la cerámica de $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ el d_{33} tiene un valor de $26\cdot 10^{-12} \text{ C N}^{-1}$ y está de acuerdo con los datos de la literatura⁴⁶.

4.4. Influencia del valor de n

Las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ y $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ presentan diferencias estructurales en el bloque pseudo-perovskita. Las distorsiones que aparecen en el bloque son menores cuanto mayor es el valor de n , lo que se refleja en la reducción de la temperatura de transición ferro-paraeléctrica (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Permitividad dieléctrica a temperatura ambiente (ϵ_{33}) y temperatura de Curie (T_C) de las cerámicas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$), $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($n = 4$) y $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($n = 5$).

| | $\epsilon_{33}^{\sigma} (\times \epsilon_0)$ | T_C (°C) |
|---------|--|------------|
| $n = 3$ | 120 | 644 |
| $n = 4$ | 170 | 503 |
| $n = 5$ | 255-280 | 267 |

La conductividad de la cerámica $Bi_4Ti_3O_{12}$ es muy alta, sobre todo en comparación con la de las cerámicas $Bi_4SrTi_4O_{15}$ y $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$. El bloque pseudo-perovskita de las cerámicas con $n = 4$ y 5 está compuesto, además de por Bi(III), por Sr(II) ocupando la posición A. El bloque formado por Sr-Ti-O es más estable que el de Bi-Ti-O, lo que podría ser la causa de la disminución de la conductividad en estas cerámicas, puesto que la concentración de vacantes de bismuto se reduce.

Al sinterizar todas las cerámicas en las mismas condiciones ($1050\text{ }^\circ\text{C} / 5\text{h}$), el tamaño de grano disminuye con el valor de n , y se obtienen cerámicas menos densas. La dificultad de síntesis de la fase aumenta con la longitud de la capa pseudo-perovskita, lo que repercute de igual manera en su sinterización.

4.5. Conclusiones finales

El uso de precursores cerámicos obtenidos por activación mecanoquímica, frente a los preparados por reacción de estado sólido, permite obtener los materiales cerámicos $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_4SrTi_4O_{15}$ y $Bi_4Sr_2Ti_5O_{18}$ a temperaturas de sinterización relativamente bajas, con densificaciones del 90 % o superiores. De esta forma, se puede conseguir un control sobre el tamaño de grano y obtener mesoestructuras más homogéneas. Además, el precursor preparado por reacción de estado sólido presenta partículas con aspecto laminar que se apilan en el prensado en frío, dando lugar a cerámicas texturadas, mientras que las cerámicas procesadas desde precursores obtenidos por mecanoactivación, al partir de partículas equiaxiales que durante la sinterización crecen al azar, sin orientación cristalográfica preferente, no presentan ninguna texturación.

Las curvas de permitividad dieléctrica de las cerámicas de $Bi_4Ti_3O_{12}$, procesadas desde precursores mecanoactivados, presentan 3 máximos. El de mayor temperatura corresponde a la transición de fase ferro-paraeléctrica, a la misma temperatura que la encontrada en la literatura. El primer máximo de relajación representa el movimiento de iones a través de vacantes de oxígeno que, en el caso de las cerámicas desde precursores obtenidos por reacción de estado sólido, tiene lugar en la capa $[Bi_2O_2]$, mientras si se procesan desde precursores mecanoactivados, tiene lugar también en el bloque pseudo-perovskita. El origen de estas vacantes no está definido, parece que se producen por la presencia de aceptores de carga, como Fe(III) o Bi(0), o bien como consecuencia de la volatilización de Bi_2O_3 , mayor a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ que a $900\text{ }^\circ\text{C}$, pero importante en ambos casos. La permitividad dieléctrica es mayor a $900\text{ }^\circ\text{C}$ que a

1050 °C, por la presencia de defectos en los bordes de grano, probablemente los dipolos $\text{Bi}_i' - \text{V}_\text{O}$. Por otro lado, la conductividad en las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ es importante, y en el caso del uso de precursores activados más aun.

Del estudio de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ procesadas desde precursores obtenidos en un mortero vibratorio a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$, se concluye que la temperatura de sinterización más adecuada es 1050 °C. La mesoestructura refleja dos tipos de granos, ambos de la fase tipo Aurivillius, en todas las cerámicas procesadas desde precursores activados, unos equiaxiales y otros en forma de plaquetas. El tamaño de las plaquetas de las cerámicas preparadas a partir de precursores obtenidos en un mortero vibratorio es mayor que las de uno planetario. Todas las curvas de la permitividad dieléctrica presentan un único máximo asociado a la temperatura de transición (T_c). El resultado de la medida de la permitividad no presenta diferencias con la utilización de cerámicas procesadas a partir de $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{TiO}_2 + \text{SrO}$ o SrCO_3 ; y con respecto a la influencia del tiempo de molienda, aquellas cerámicas obtenidas en un mortero planetario, tanto con SrCO_3 como con SrO , presentan curvas de permitividades y pérdidas dieléctricas parecidas. El factor que más influye es el tipo de mortero empleado en la preparación del precursor cerámico. Aquellas cerámicas procesadas a partir de precursores obtenidos en un vibratorio dan lugar a una mayor permitividad dieléctrica, frente a las del planetario, como consecuencia del mayor tamaño de grano. Este efecto también se refleja en las medidas piezoeléctricas (d_{33}).

Las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ procesadas desde el precursor obtenido en un mortero vibratorio, se sinterizan a 1050 °C, alcanzándose una densificación superior al 90 %. A esta temperatura no hay problemas de descomposición.

La conductividad en las cerámicas con $n = 4$ y 5 es mínima, en comparación con la que presenta la cerámica de $n = 3$, lo cual se debe a la presencia de Sr(II) en la composición, ya que el bloque Sr-Ti-O es más estable que el de Bi-Ti-O .

5. Síntesis y caracterización estructural de las fases tipo Aurivillius



- 5.1. Descripción general de la solución sólida estudiada
- 5.2. Reacción en estado sólido ($0.1 \leq x \leq 0.5$)
- 5.3. Activación mecanoquímica ($x = 0.2$)
- 5.4. Identificación de las fases obtenidas
- 5.5. Papel del catión M^* en la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$
- 5.6. Conclusiones finales

El objetivo del trabajo descrito en este Capítulo consiste en intentar dopar la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ de una fase tipo Aurivillius, tradicionalmente considerada como difícilmente molificable. El catión Bi(III) de esta capa presenta una estructura electrónica que se caracteriza por la presencia de un par de electrones no compartidos que estabilizan el bloque. Así, los cationes que ocupen esta posición han de tener, a priori, una estereoquímica similar aunque el radio iónico y el estado de oxidación no sean idénticos. El primer dopado descrito en esta capa data de 1993; estos trabajos describen fases Aurivillius con $n = 2$, dopadas con Pb(IV), Te(IV) y Sb(III)^{15,47}. En 1998²⁵ los mismos autores consiguen incorporar Pb(II) a la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ de una fase con $n = 3$. A partir de los datos encontrados en la bibliografía, se propone al Te(IV) como posible catión candidato para sustituir al Bi(III) de la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ en la fase con $n = 3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Estudios previos⁴⁸ muestran que la presencia del Te(IV) en una estructura con $n = 2$ aumenta el volumen de la celdilla unidad, sin destruir la estructura. La presencia del par de electrones no compartidos en la configuración electrónica del catión Te(IV) ayuda a mantener la estabilidad del bloque y aunque el valor del radio iónico sea ligeramente inferior al del Bi(III), se postula como un buen candidato.

5.1. Descripción general de la solución sólida estudiada

Las fases estudiadas pertenecen a la solución sólida $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2][\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$, donde $0.1 \leq x \leq 0.5$. El catión Te(IV) sustituye al Bi(III) en la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, y para compensar el excedente de carga creado por los diferentes estados de oxidación entre el bismuto y el telurio, se incorpora Sr(II) en la posición del bismuto de la capa pseudo-perovskita.

5.2. Reacción en estado sólido ($0.1 \leq x \leq 0.5$)

Los reactivos iniciales, Bi_2O_3 , TiO_2 (anatasa), TeO_2 (Cerac, 99.99% pureza) y SrCO_3 se mezclan en cantidades estequiométricas para obtener las fases $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2][\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$, con $x = 0.1, 0.2$ y 0.3 . Los reactivos se someten a varios tratamientos térmicos acumulativos, desde 600 hasta 950 °C. Los diagramas de DRX de los productos de cada uno de los tratamientos se muestran en la Figura 5.1, y se observa un mismo comportamiento para las tres composiciones. Entre 600 y 700 °C, los reactivos iniciales reaccionan para dar lugar a una mezcla de fases, entre ellas el óxido $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ que se reconoce por el pico intenso que presenta a $30.2^\circ 2\theta$, junto con otros picos característicos. Los picos señalados con * en el difractograma a 800 °C para

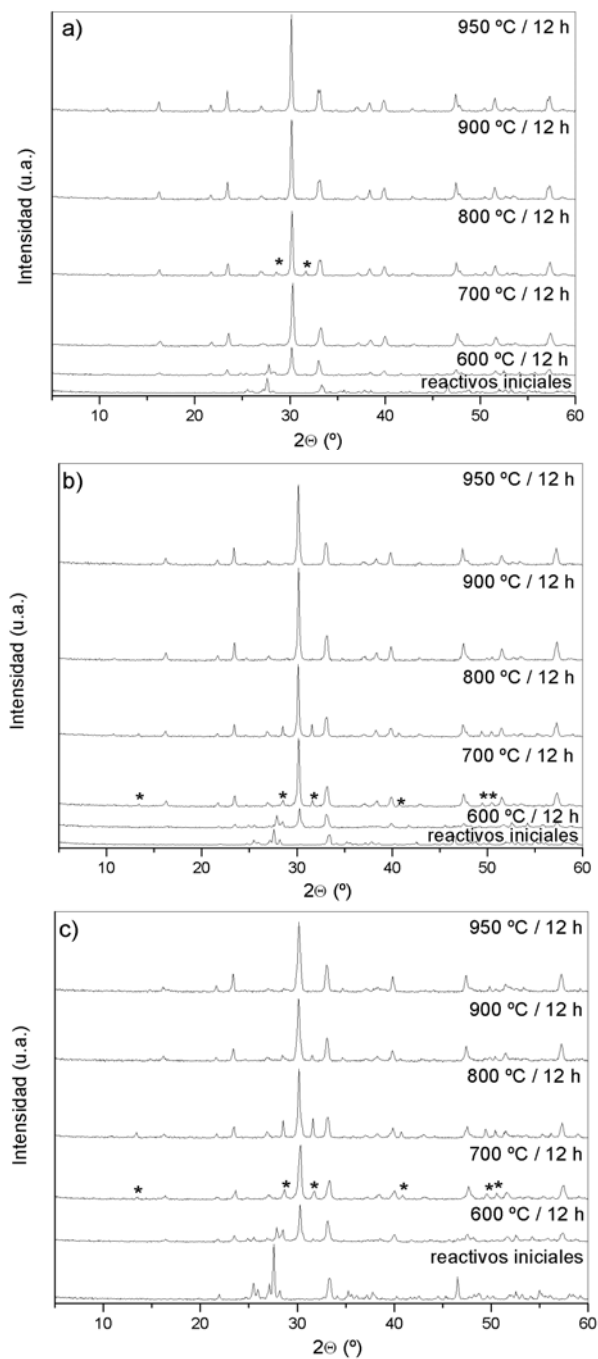


Figura 5.1. Diagramas de DRX de los productos de los tratamientos térmicos acumulativos en la síntesis de $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2][\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ para a) $x = 0.1$, b) $x = 0.2$ y c) $x = 0.3$ por reacción de estado sólido. (* = fase secundaria).

$x = 0.1$ no pertenecen a la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$. Lo mismo ocurre a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para $x = 0.2$ y 0.3 . En todos ellos, la intensidad de estos picos disminuye a $900\text{ }^\circ\text{C}$, y a $950\text{ }^\circ\text{C}$ desaparecen. Los picos aparecen en la misma posición para las tres composiciones y no se corresponden con ninguna ficha ICDD.

El estudio de las pérdidas de masa durante los tratamientos térmicos proporciona una información importante. Durante la reacción se pierde el CO_2 del $SrCO_3$, y en el caso de que la pérdida sea superior al valor teórico, ésta podría deberse a que el TeO_2 se elimina, pues es el óxido más volátil, seguido del Bi_2O_3 . En la Tabla 5.1 se muestran los porcentajes de masa de CO_2 y TeO_2 , para $x = 0.1-0.3$.

Tabla 5.1. Porcentajes de masa teóricos de CO_2 y TeO_2 en $[Bi_{2-x}Te_xO_2][Bi_{2-x}Sr_xTi_3O_{10}]$ para $x = 0.1, 0.2$ y 0.3 .

| | $x = 0.1$ | $x = 0.2$ | $x = 0.3$ |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| CO_2 | 0.4 % | 0.8 % | 1.2 % |
| TeO_2 | 1.4 % | 2.8 % | 4.3 % |

Las pérdidas de peso experimentales que presentan las muestras durante los tratamientos térmicos se muestran en la Tabla 5.2; los datos se refieren a las masas totales acumuladas tras cada calentamiento. A $600\text{ }^\circ\text{C}$ hay una pérdida de masa pequeña que puede atribuirse al comienzo de la descomposición del $SrCO_3$ y eliminación de CO_2 , que parece completarse tras el tratamiento a $700\text{ }^\circ\text{C}$. A $900\text{ }^\circ\text{C}$ la muestra pierde un porcentaje de masa mayor que el CO_2 teórico. Las pérdidas son más acusadas cuanto mayor es la proporción de Te(IV) en la muestra, indicando que podría deberse a la eliminación del TeO_2 . Al finalizar el tratamiento a $950\text{ }^\circ\text{C}$, los valores aumentan y se asemejan a los teóricos del TeO_2 , por lo que parece razonable asociarlo a la eliminación de este óxido inicial.

Tabla 5.2. Pérdidas de peso acumulativas en %, tras los tratamientos térmicos para formar $[Bi_{2-x}Te_xO_2][Bi_{2-x}Sr_xTi_3O_{10}]$ para $x = 0.1, 0.2$ y 0.3 .

| Tratamiento térmico ($^\circ\text{C} / 12\text{h}$) | $x = 0.1$ | $x = 0.2$ | $x = 0.3$ |
|---|-----------|-----------|-----------|
| 600 | 0.23 | 0.36 | 0.68 |
| 700 | 0.38 | 0.65 | 0.87 |
| 900 | 1.15 | 2.44 | 2.94 |
| 950 | 1.41 | 3.03 | 4.74 |

Las condiciones de síntesis por reacción de estado sólido se varían teniendo en cuenta que el reactivo más problemático en la reacción es el TeO_2 , pues se volatiliza con facilidad. Por

esta razón, la mezcla de reactivos iniciales se enriquece con un 50 % de exceso de TeO_2 . Con la composición propuesta, se preparan muestras para valores de x de 0.1 hasta 0.5, aunque en esta Memoria sólo se presentan los resultados de las composiciones con $x = 0.3$ y 0.5 (Figura 5.2). Al calentar los reactivos a 600 °C tiene lugar la formación de una fase Aurivillius, junto con la mezcla de reactivos iniciales. Tras el tratamiento térmico a 700 °C se detectan unos picos que se encuentran en la misma posición que los que se formaron en la síntesis sin exceso de óxido de telurio. El comportamiento correspondiente a ambas composiciones coinciden hasta los 900 °C, y al elevar la temperatura hasta 1000 °C tan solo se detecta la fase tipo Aurivillius. Dados los resultados, se concluye que los picos marcados con * corresponden a una fase secundaria rica en telurio.

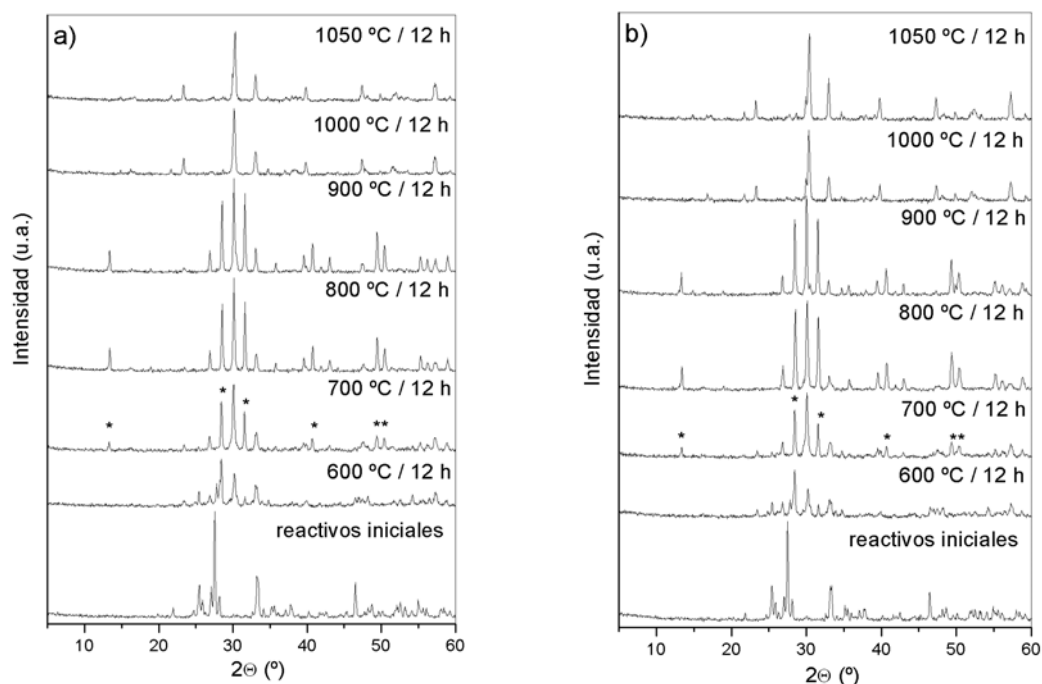


Figura 5.2. Diagramas de DRX de los productos de los tratamientos térmicos acumulativos, con un 50 % de exceso de TeO_2 como reactivo inicial, en la síntesis de $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2][\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ para a) $x = 0.3$ y b) $x = 0.5$, por reacción de estado sólido. (* = fase secundaria).

En los diagramas de DRX de la muestra con $x = 0.3$ (Figura 5.2a), se observa que la intensidad de los picos de la fase secundaria aumenta con respecto a la de la misma fase sin exceso de TeO_2 (Figura 5.1b), y en el caso de la síntesis de la fase con $x = 0.5$, los picos de la fase secundaria presentan una relación de intensidades similar a las del óxido tipo Aurivillius

con $n = 3$ (Figura 5.2b). Los cálculos de las pérdidas de masa indican que se pierde una elevada proporción de masa a 1000 °C (Tabla 5.3), coincidiendo con la ausencia de la fase secundaria en los diagramas de DRX. Es decir, se confirma que la fase secundaria es rica en telurio.

Tabla 5.3. Pérdidas de peso calculadas y experimentales (%) en las fases $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2][\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ para $x = 0.3$ y 0.5 , con 50 % de exceso de TeO_2 . Las pérdidas experimentales ($\text{CO}_2 + \text{TeO}_2$) se calculan tras varios tratamientos térmicos acumulativos hasta 1000 °C / 12h.

| | $x = 0.3$ | $x = 0.5$ |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| TeO_2 total calculado | 6.2 | 10.6 |
| pérdida experimental | 9.1 | 12.3 |

De estos resultados se puede concluir que por el método tradicional de estado sólido, no tiene lugar la síntesis del óxido dopado con telurio.

5.3. Activación mecanoquímica ($x = 0.2$)

La formación de las fases $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2][\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ para cualquier composición requiere que el método empleado permita reducir la temperatura de formación de la fase Aurivillius, para que no tenga lugar la síntesis de la fase secundaria rica en telurio, a la vez que se evite la eliminación total del telurio. Una alternativa es la síntesis por activación mecanoquímica. De todo el rango de composiciones, se elige la fase con $x = 0.2$, $[\text{Bi}_{1.8}\text{Te}_{0.2}\text{O}_2][\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$, pues es improbable que se incorporen a la fase cantidades superiores de telurio, visto los resultados por reacción de estado sólido.

5.3.1. Mortero vibratorio

Los reactivos iniciales se someten a un tratamiento mecánico en un mortero vibratorio, durante 96 horas. La evolución con la molienda se muestra en la Figura 5.3. El difractograma inferior corresponde a la mezcla inicial, cuyos picos intensos y finos van ensanchándose y perdiendo intensidad a medida que la molienda es más prolongada, lo que indica que el tamaño de partícula disminuye. El precursor obtenido es amorfo, según la DRX, tras 24 horas de molienda. El tratamiento mecánico continúa hasta las 96 horas, con objeto de crear defectos en el precursor e incrementar su reactividad.

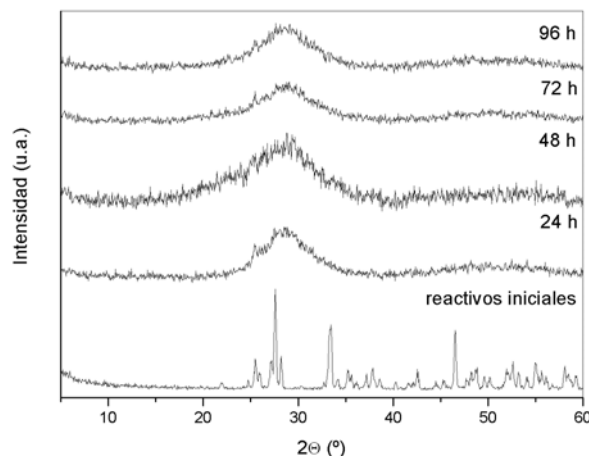


Figura 5.3. Diagramas de DRX de los productos obtenidos, a partir de los reactivos iniciales $1.8\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.2\text{TeO}_2 + 0.2\text{SrCO}_3 + 3\text{TiO}_2$, durante el tratamiento mecánico en el mortero vibratorio, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

El precursor mecanoactivado se caracteriza mediante análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD). Las gráficas correspondientes se muestran en la Figura 5.4. La curva de calentamiento del ATD muestra dos picos exotérmicos a 431 y 544 °C, y ninguno en el enfriamiento. El termograma muestra tres pérdidas de masa significativas, que están señaladas en la gráfica. La primera rampa pronunciada (1) corresponde a una pérdida de masa del 2.3 %, que se asigna a la eliminación del agua adsorbida durante el tratamiento mecánico, tal y como sucedía en los precursores analizados por TG, con un espectrómetro de masas acoplado (Capítulo 3). La curva muestra una pérdida de masa (≈ 0.6 % (2)) hacia 540 °C, que va seguida de otra mayor por encima de los 900 °C (3).

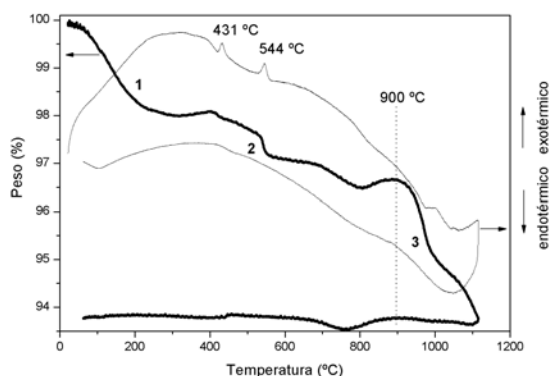


Figura 5.4. Curvas del análisis térmico, TG y ATD, del precursor activado en el mortero vibratorio durante 96 h, a partir de los reactivos iniciales $1.8\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.2\text{TeO}_2 + 0.2\text{SrCO}_3 + 3\text{TiO}_2$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Los diagramas de DRX, a temperaturas variables, del precursor mecanoactivado ayudan a explicar el comportamiento térmico del mismo (Figura 5.5). El precursor es amorfo según la DRX hasta los 450 °C, temperatura a la cual cristaliza una fase tipo fluorita, de composición indeterminada Bi-Te-Sr-Ti-O. Hacia 500 °C comienzan a distinguirse en el difractograma picos relacionados con fases Aurivillius, que coexisten con la fase tipo fluorita hasta 600 °C, temperatura a la cual se elimina todo el CO₂ y sólo se distinguen fases tipo Aurivillius, poco cristalinas. El difractograma a 800 °C muestra dos picos en la misma posición que la fase rica en telurio anteriormente mencionada. Este comportamiento explica las curvas de los análisis térmicos, donde el primer pico exotérmico de la curva de ATD corresponde a la formación de la fase tipo fluorita y el segundo a las fases Aurivillius. La formación de la fase secundaria no se aprecia en la curva de ATD, probablemente porque su proporción es pequeña frente a las otras fases. En la curva del TG, la pérdida de masa hacia 540 °C se debe a la eliminación de CO₂, y la última, hacia 900 °C, a la eliminación de TeO₂.

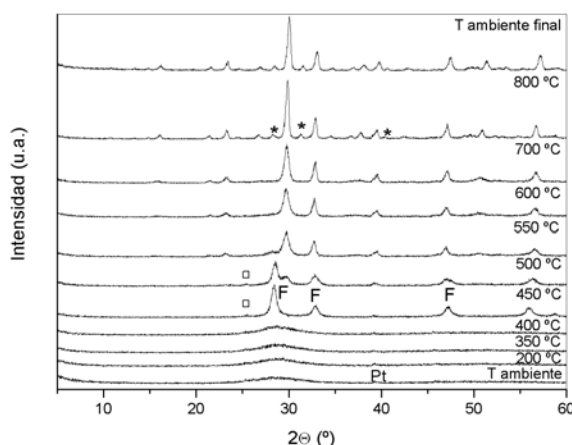


Figura 5.5. Diagramas de DRX a temperaturas variables del precursor activado en el mortero vibratorio durante 96 h, a partir de los reactivos iniciales $1.8Bi_2O_3 + 0.2TeO_2 + 0.2SrCO_3 + 3TiO_2$, para la síntesis de la fase $Bi_{3.6}Te_{0.2}Sr_{0.2}Ti_3O_{12}$. (F = Fase tipo fluorita; □ = SrCO₃; * = Fase rica en telurio; Pt = Platino).

Con el fin de aislar la fase tipo fluorita, el precursor activado se somete a varios tratamientos térmicos no acumulativos hasta 550 °C, temperatura a la que comienza a formarse otra fase, según los difractogramas a temperaturas crecientes. En la Figura 5.6 se recogen las gráficas de DRX de los tratamientos térmicos, los cuales muestran que la fase tipo fluorita aparece aislada desde 350 a 430 °C, y que a 550 °C es ya minoritaria.

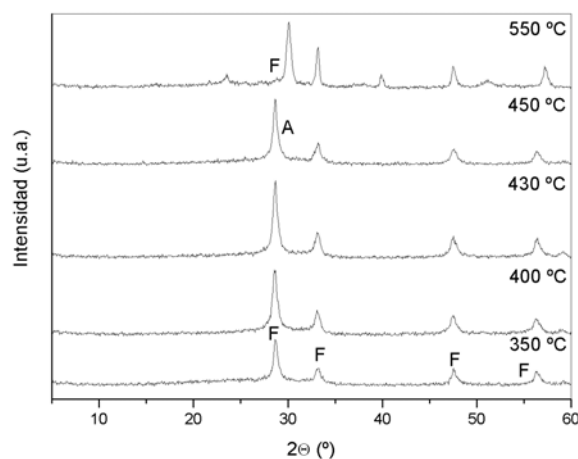


Figura 5.6. Diagramas de DRX, tras los tratamientos térmicos no acumulativos a los que se somete el precursor activado en el mortero vibratorio durante 96 h, a partir de los reactivos iniciales $1.8\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.2\text{TeO}_2 + 0.2\text{SrCO}_3 + 3\text{TiO}_2$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. (F = Fase tipo fluorita; A = Fases tipo Aurivillius).

Según la información proporcionada por los difractogramas a temperaturas variables, el tratamiento más indicado al que hay que someter al precursor activado para conseguir sintetizar y aislar la fase tipo Aurivillius $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, se encuentra entre 600 y 800 °C. Por debajo de esta temperatura la fase fluorita y está presente, por encima coexiste con la fase rica en telurio, y al aumentar aun más la temperatura el TeO_2 se volatiliza.

En los difractogramas de los tratamientos térmicos no acumulativos alrededor de 600 °C (Figura 5.7a) se puede distinguir una única fase que, en principio, será tipo Aurivillius $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. La cristalinidad de la muestra aumenta al incrementar la temperatura. Sin embargo, al observar las intensidades de los picos de los diagramas de DRX del precursor calentado a 650 °C durante 12 y 48 horas, se observa que tiempos de calentamiento largos no mejoran la cristalinidad de la muestra. En el caso de los tratamientos a 700 °C (Figura 5.7b), calentamientos más largos favorecen la formación de la fase rica en telurio, que a partir de esta temperatura se mantiene (Figura 5.7c).

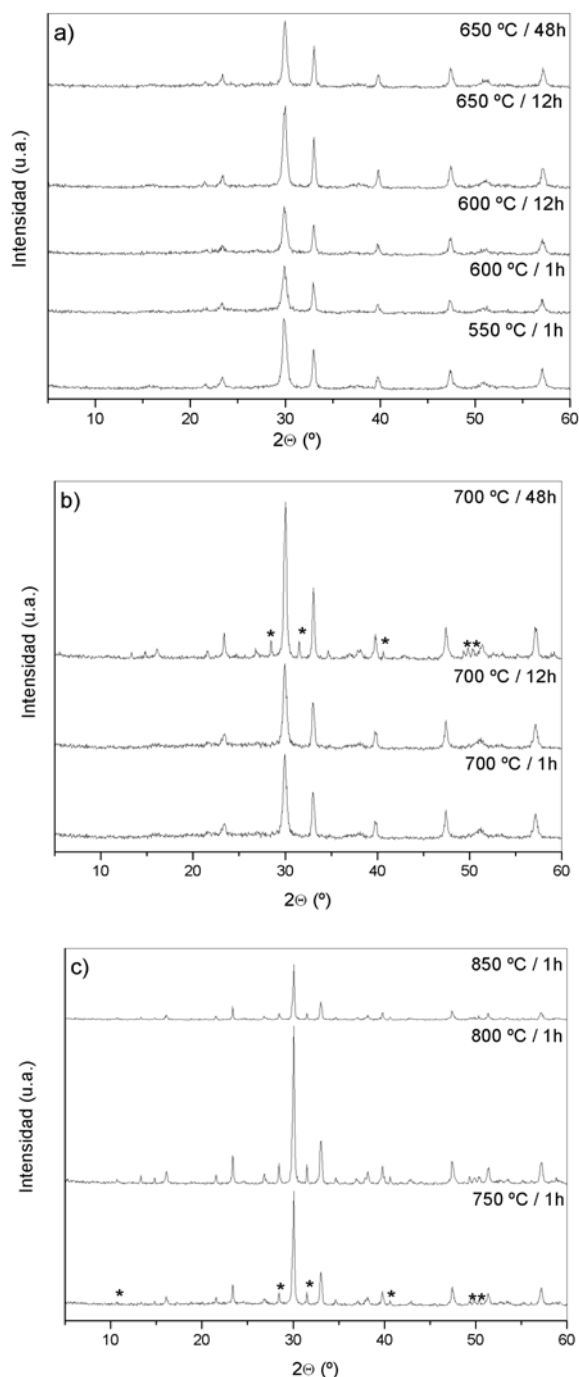


Figura 5.7. Diagramas de DRX tras los tratamientos térmicos no acumulativos a temperaturas alrededor de a) 600, b) 700 y c) 800 °C, a los que se somete el precursor activado en el mortero vibratorio durante 96 h, a partir de los reactivos iniciales $1.8\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.2\text{TeO}_2 + 0.2\text{SrCO}_3 + 3\text{TiO}_2$, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. (* = Fase rica en telurio).

Las pérdidas de peso en algunos de los tratamientos se indican en la Tabla 5.4. La masa que se elimina corresponde al agua adsorbida por el precursor durante la molienda y al CO₂ del SrCO₃, en ningún caso se volatiliza el TeO₂.

Tabla 5.4. Pérdidas de peso en tratamientos térmicos no acumulativos a los que se somete el precursor activado en un mortero vibratorio (96 h), a partir de los reactivos iniciales 1.8Bi₂O₃ + 0.2TeO₂ + 0.2SrCO₃ + 3TiO₂, para la síntesis de la fase Bi_{3.6}Te_{0.2}Sr_{0.2}Ti₃O₁₂.

| Temperatura (°C) – 1 hora | Pérdida de peso (%) |
|---------------------------|---------------------|
| 650 | 3.2 |
| 700 | 3.3 |
| 750 | 3.1 |
| 800 | 3.2 |
| 850 | 3.0 |

Entre todos los tratamientos térmicos realizados con el precursor activado, el más adecuado para que se forme la fase Aurivillius Bi_{3.6}Te_{0.2}Sr_{0.2}Ti₃O₁₂ pura y con mayor cristalinidad es el calentamiento a 650 °C durante 12 horas. Esta muestra se estudia por espectroscopía Raman (Figura 5.8).

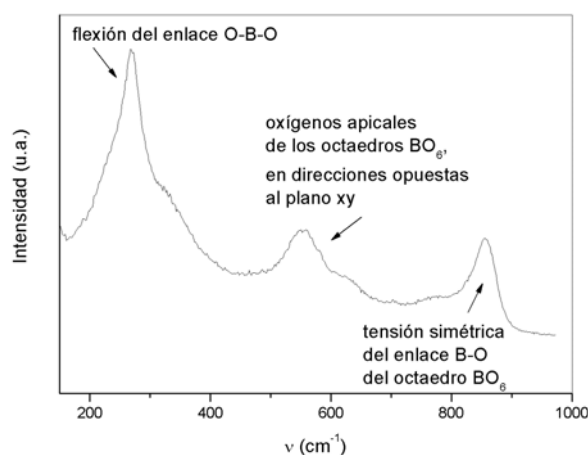


Figura 5.8. Espectro Raman de la fase Bi_{3.6}Te_{0.2}Sr_{0.2}Ti₃O₁₂, obtenida tras calentar a 650 °C /12h el precursor activado en el mortero vibratorio durante 96 h, a partir de los reactivos iniciales 1.8Bi₂O₃ + 0.2TeO₂ + 0.2SrCO₃ + 3TiO₂.

Todas las bandas recogidas en el espectro corresponden a una fase tipo Aurivillius, lo que parece indicar que el Te(IV) se incorpora a la fase con $n = 3$. No obstante, tanto las bandas del espectro Raman, como los picos del diagrama de DRX, son anchos, por lo que no se puede

concluir que la fase Aurivillius dopada se haya obtenido pura. Cabe la posibilidad de que la fase rica en telurio esté presente y no ser lo suficiente cristalina como para que se detecte por DRX y que sus bandas Raman coincidan con las de la fase Aurivillius, de manera que se solapen; no obstante esto parece una posibilidad remota.

5.3.2. Mortero planetario

Los reactivos iniciales $1.8Bi_2O_3 + 0.2TeO_2 + 0.2SrCO_3 + 3TiO_2$ se someten a un tratamiento mecánico en un mortero planetario durante 12 horas. El precursor obtenido es amorfo según la DRX (Figura 5.9).

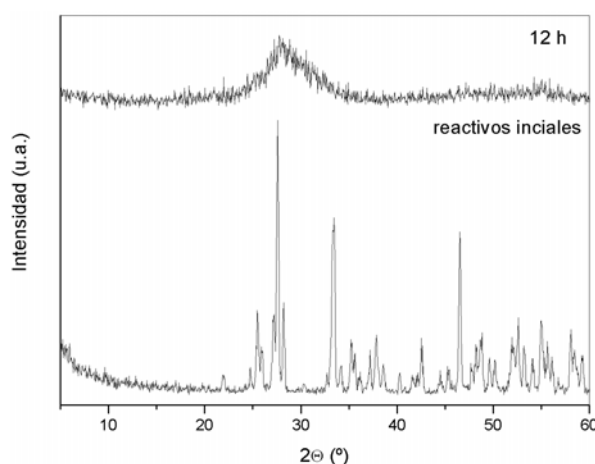


Figura 5.9. Diagramas de DRX de los reactivos iniciales $1.8Bi_2O_3 + 0.2TeO_2 + 0.2SrCO_3 + 3TiO_2$ y del precursor mecanoactivado durante 12 h en un mortero planetario, para la síntesis de la fase $Bi_{3.6}Te_{0.2}Sr_{0.2}Ti_3O_{12}$.

En esta Memoria no se presentan los resultados obtenidos de los análisis térmicos ni de los difractogramas a temperaturas variables, por ser muy similares a los descritos en el apartado anterior.

En la Figura 5.10 se muestran los resultados de algunos de los tratamientos térmicos, no acumulativos, a los que se somete el precursor activado para obtener la fase $Bi_{3.6}Te_{0.2}Sr_{0.2}Ti_3O_{12}$. Los resultados indican que al calentar el precursor a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas, la fase parece ser pura. Por otro lado, la muestra obtenida en el tratamiento térmico a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 7 horas presenta una mezcla de fases. Esta muestra se estudia por espectroscopía Raman, con el fin de distinguir las posibles bandas de la fase rica en telurio de las de la fase Aurivillius (Figura 5.11).

En el espectro aparecen las mismas bandas que si se tratase de una fase única tipo Aurivillius, es decir, las bandas correspondientes a la fase secundaria no se detectan por espectroscopía Raman, por ser poco abundante o solaparse. Por lo tanto, no se puede saber si el telurio se ha introducido en la estructura de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con este simple estudio, y se requiere un análisis más en profundidad para poder afirmar la viabilidad de la sustitución.

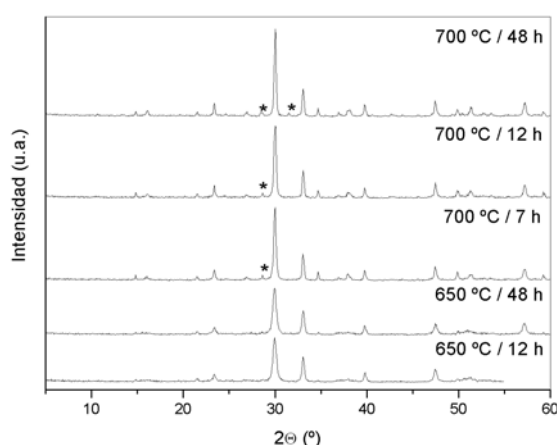


Figura 5.10. Diagramas de DRX del precursor mecanoactivado durante 12 h en un mortero planetario y sometido a tratamientos térmicos no acumulativos, para la síntesis de la composición $\text{Bi}_{3,6}\text{Te}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (* = Fase rica en telurio).

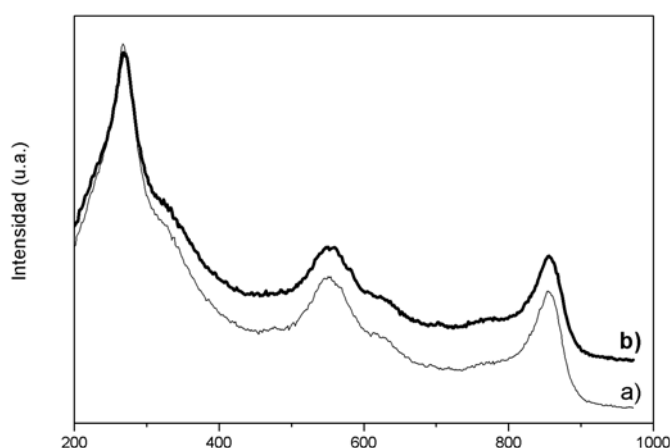


Figura 5.11. Espectros Raman de la composición nominal $\text{Bi}_{3,6}\text{Te}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, obtenida tras a) calentar a 700 °C / 7h el precursor activado en un mortero planetario (12 h), y b) tras calentar a 650 °C / 12h el precursor activado en un mortero vibratorio (96 h).

5.4. Identificación de las fases obtenidas

Para obtener información sobre la incorporación del telurio en la fase con $n = 3$, se comparan los espectros Raman y los diagramas de DRX de la muestra obtenida en el mortero vibratorio, tras el tratamiento térmico a 650 °C durante 12 h, y la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sin dopar.

En la Figura 5.12 se observa como los espectros Raman de ambas muestras presentan el mismo número de bandas. Las bandas señaladas con **a** y **c** se sitúan prácticamente a la misma frecuencia, mientras que la banda **b** de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ se encuentra a menor frecuencia que la de la muestra con telurio. Esta banda es la que corresponde a las vibraciones de los enlaces B-O con los oxígenos apicales terminales de los octaedros BO_6 , de la capa pseudo-perovskita. El pequeño desplazamiento de esta banda puede ser consecuencia de la incorporación del telurio en la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, lo cual provoca una variación en el efecto de ésta sobre la capa pseudo-perovskita. Este efecto afecta sobre todo a los oxígenos que forman los octaedros BO_6 más cercanos a la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, como se refleja en el mencionado desplazamiento de la banda señalada como **b**.

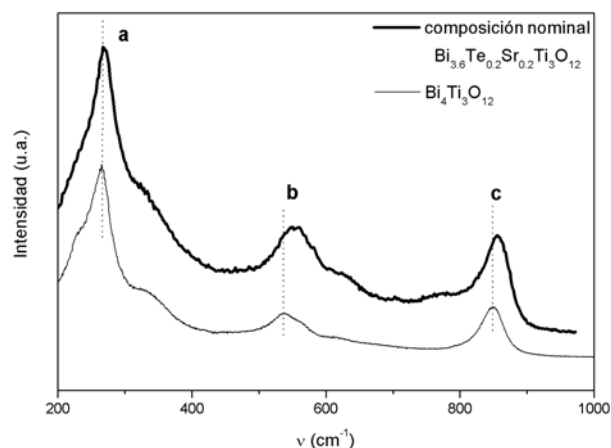


Figura 5.12. Espectros Raman de la composición nominal $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ obtenida tras calentar a 650 °C /12h el precursor en un mortero vibratorio (96 h) y de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Los diagramas de DRX de la muestra obtenida en el mortero vibratorio, tras el tratamiento térmico a 650 °C durante 12 horas, y de la fase sin dopar y cristalina $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, se comparan para estudiar las posibles diferencias. Estos difractogramas se recogen en la Figura 5.13. En los difractogramas se distinguen 3 zonas. En la primera (**1**), se observa cómo el pico correspondiente al plano (008) se desplaza hacia ángulos menores en el difractograma de la muestra que contiene telurio, mientras que el pico asociado al (111) pierde intensidad, pero se

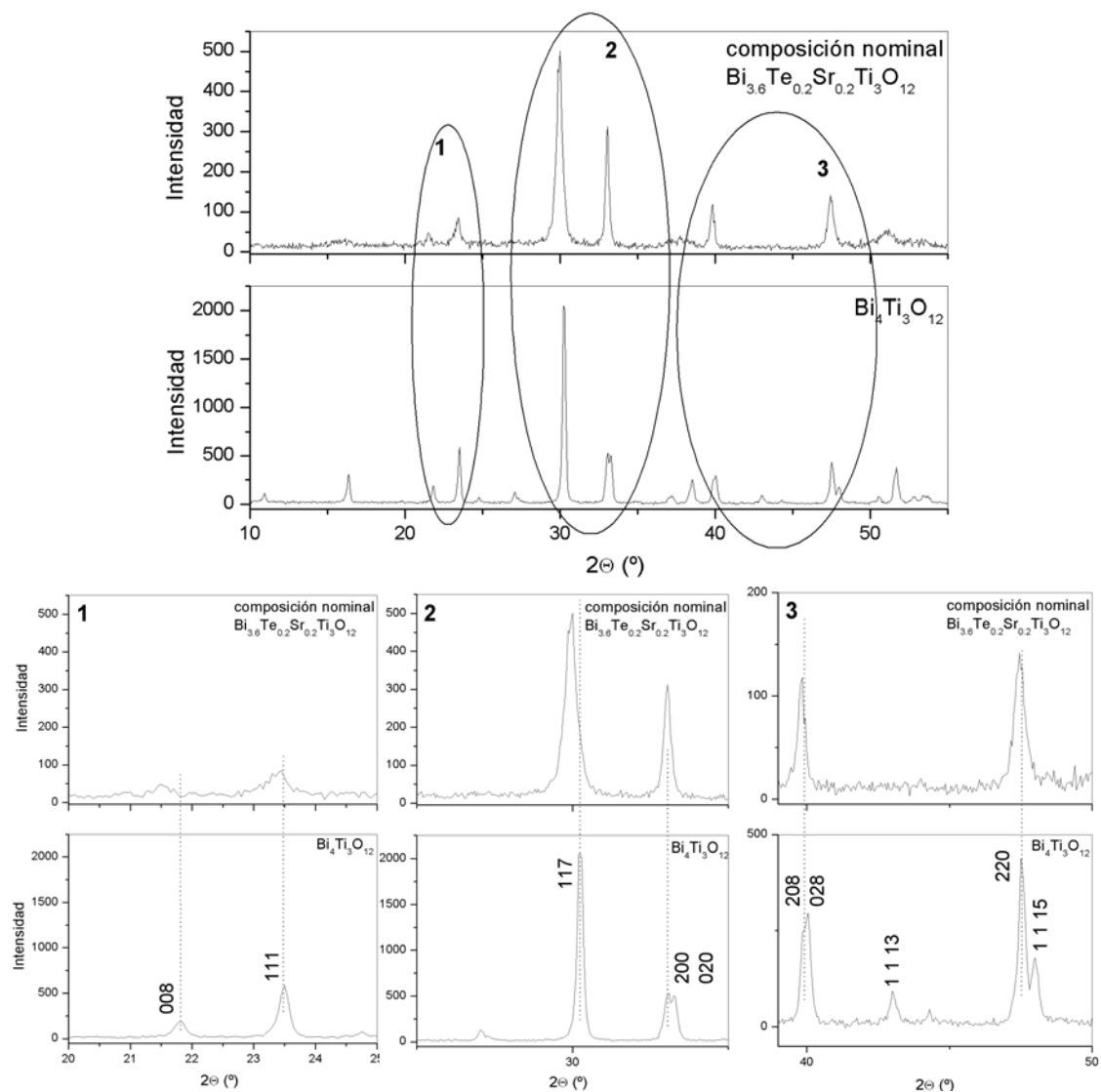


Figura 5.13. Diagramas de DRX de la composición nominal $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, obtenida tras calentar el precursor del mortero vibratorio (96 h) a $650^\circ\text{C}/12\text{h}$, y de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

mantiene en la misma posición. La zona **2** del difractograma muestra un ligero desplazamiento, también hacia ángulos menores, del pico que corresponde al índice 117 de la muestra de composición nominal $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, con respecto a la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. En la región señalada como **3**, en los dos difractogramas el pico correspondiente a 220 se sitúa en la misma posición. A lo largo de todo el difractograma, los picos asociados a la familia de planos (00*l*) y (11*l*) de la muestra que corresponde a la composición $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, frente a la de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, se desplazan hacia ángulos menores. Parece que la mayor transformación estructural

se produce a lo largo del eje c , probablemente como consecuencia de la incorporación del telurio en la capa $[Bi_2O_2]$.

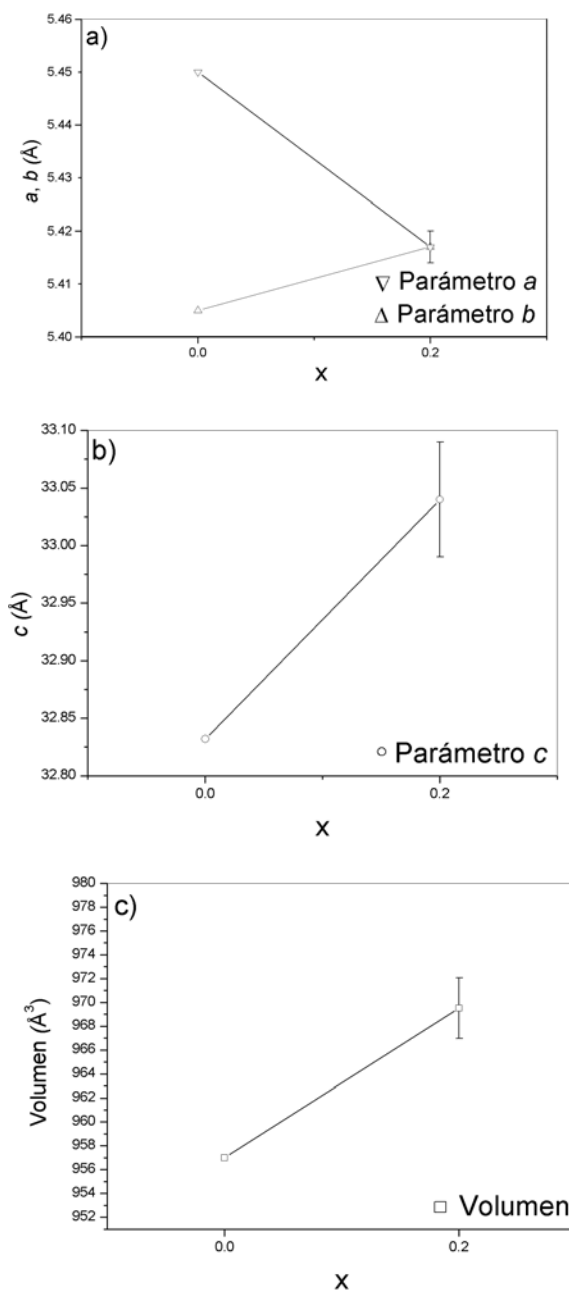


Figura 5.14. Parámetros reticulares de la fase de composición nominal $Bi_{3.6}Te_{0.2}Sr_{0.2}Ti_3O_{12}$, a) parámetros a y b , b) parámetro c , c) volumen de la celdilla unidad.

Además, la zona **2** del diagrama de DRX de la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$ presenta dos picos hacia $32.2^\circ 2\theta$ (200 y 020), mientras que en el difractograma de la fase con Te(IV) sólo aparece un

pico y en la misma posición (Figura 5.13.). El mismo efecto se observa en los picos asociados a los planos (208) y (028), en la zona señalada como **3**, donde en el diagrama de la muestra con telurio sólo se distingue un pico, sin que varíe su posición. El hecho de distinguir los dos picos hacia 32.2° y $40.1^\circ 2\theta$ en el difractograma de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ implica que los parámetros a y b de la celdilla unidad no son iguales, y el que en la muestra con telurio tan sólo se observe una única línea de difracción, indica que a es indistinguible de b . Este comportamiento está relacionado con el grado de ortorrombicidad (a/b) de cada fase. En el caso de la fase $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ el valor de a/b tiende a 1.

El estudio comparativo de DRX y de espectroscopía Raman entre la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ no dopada y la muestra de composición nominal $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, indica que el Te(IV) se introduce en la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$. Con el fin de confirmar que el catión Te(IV) entra en la estructura tipo Aurivillius se determinan los parámetros de red de la fase dopada, a partir de los diagramas de DRX (Figura 5.13). Los resultados se muestran en la Figura 5.14 y la Tabla 5.5. El parámetro a tiende a disminuir y el b a aumentar ligeramente, es decir, los parámetros a y b se igualan al introducir telurio en la red, o lo que es lo mismo, disminuye el grado de ortorrombicidad. El parámetro c aumenta con la presencia de telurio en la estructura, al igual que el volumen. La variación de los parámetros reticulares confirma que el Te(IV) se incorpora a la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y el aumento del volumen debe atribuirse a la mayor direccionalidad del par eléctrico $5s^2$, asociado al Te(IV), en comparación con el $6s^2$ del Bi(III)¹⁸⁴.

Tabla 5.5. Parámetros reticulares de las fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Volumen (Å ³) |
|---|----------|----------|----------|---------------------------|
| $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ¹⁸⁵ | 5.450 | 5.405 | 32.832 | 967 |
| $\text{Bi}_{3.6}\text{Te}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | 5.417(3) | 5.417(3) | 33.04(5) | 966(2) |

5.5. Papel del catión M^* en la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$

La posición del catión M^* generalmente está ocupada por bismuto, que mantiene la estabilidad de la estructura. Al sustituir el catión bismuto por el telurio, se incorpora a la red un catión que, al igual que el Bi(III), posee un par de electrones libres, aunque más direccional, con un tamaño ligeramente inferior y un estado de oxidación mayor, que ha de compensarse con la entrada de estroncio en la capa pseudo-perovskita.

El catión bismuto del bloque $[Bi_2O_2]$ estabiliza fuertemente la red, y por el método de reacción de estado sólido no se consigue sustituir por telurio. La fase dopada sólo se sintetiza por el método de la mecanoactivación, ya que requiere temperaturas de síntesis bajas para evitar que el TeO_2 se evapore. El grado de dopado es bajo y la fase obtenida es poco cristalina, lo que confirma que el bismuto es difícil de sustituir en su capa.

Los resultados muestran que la incorporación del telurio en la red repercute en cambios estructurales, fundamentalmente a lo largo del eje c y con una pérdida de ortorrombicidad, ambas fuertemente influenciadas por el catión M^* .

5.6. Conclusiones finales

La incorporación de cualquier catión a la capa $[Bi_2O_2]$ es difícil de llevar a efecto. La síntesis de las fases $Bi_{4-x}Te_xSr_xTi_3O_{12}$ con $0.1 \leq x \leq 0.5$ no se consiguen por reacción de estado sólido. Los reactivos iniciales reaccionan dando lugar a una fase secundaria rica en telurio a partir de 700-800 °C, junto con las fases Aurivillius, y luego, hacia 900-1000 °C, se elimina el TeO_2 , antes de que se forme el óxido tipo Aurivillius dopado. Sin embargo, sí es posible incorporar telurio a la estructura tipo Aurivillius empleando el método de la activación mecanoquímica, pues las temperaturas de síntesis requeridas son menores.

Las fases $Bi_{4-x}Te_xSr_xTi_3O_{12}$ con valores de x alrededor de 0.2 se sintetizan, aunque debido a la falta de cristalinidad que presentan, no se conoce el límite exacto de dopado. El catión M^* se sustituye con éxito, por primera vez, en la capa $[Bi_2O_2]$ en una fase con $n = 3$.

6. Síntesis y caracterización estructural de las soluciones sólidas de la familia Aurivillius $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Sr}_{n-3}\text{Ti}_{n-x}\text{Hf}_x\text{O}_{3n+1}]$ con $n = 3$ y 4 ($0 \leq x \leq 3$) y el óxido tipo perovskita SrHfO_3

6.1. Descripción general de las soluciones sólidas estudiadas

6.2. $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ ($n = 3$)

6.3. $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{15}$ ($n = 4$)

6.4. SrHfO_3 ($n = \infty$)

6.5. Papel del catión B en la capa pseudo-perovskita

6.6. Conclusiones finales

En las fases descritas a lo largo de esta Memoria, el Ti(IV) es el único catión que forma los octaedros TiO_6 que componen el bloque tipo perovskita, y en este Capítulo se estudia la sustitución parcial o total de este catión en su posición. El elemento de transición elegido para dopar la posición B es el Hf(IV), que aunque de mayor tamaño que el Ti(IV), su stereoquímica lo convierte en un buen candidato para ocupar dicha posición. Además, al tratarse de una sustitución isovalente no es necesario realizar una compensación de cargas en otra posición de la red.

6.1. Descripción general de las soluciones sólidas estudiadas

Las soluciones sólidas estudiadas presentan las fórmulas $[Bi_2O_2][Bi_4Ti_{3-x}Hf_xO_{10}]$ ($n = 3$) y $[Bi_2O_2][Bi_2SrTi_{4-x}Hf_xO_{13}]$ ($n = 4$). La capa modificada es la pseudo-perovskita, donde el cation Ti(IV) se sustituye por Hf(IV). Entre ambos cationes, la principal diferencia es el radio iónico, que es 0.605 Å en el caso del Ti(IV) y 0.71 Å en el del Hf(IV)¹⁸⁶.

6.2. $Bi_4Ti_{3-x}Hf_xO_{12}$ ($n = 3$)

La síntesis y caracterización de la solución sólida $Bi_4Ti_{3-x}Hf_xO_{12}$, con valores de x entre $0.1 \leq x \leq 3$, donde las capas $[Bi_2O_2]$ están separadas por bloques de 3 octaedros BO_6 , es descrita en este apartado.

6.2.1. Reacción de estado sólido ($0.2 \leq x \leq 1$)

Los reactivos iniciales, Bi_2O_3 , TiO_2 y HfO_2 (Alfa, 99.8 %), en cantidades estequiométricas para obtener $Bi_4Ti_{3-x}Hf_xO_{12}$ con $x = 0.2$, 0.5 y 1, son sometidos a varios tratamientos térmicos acumulativos. En los diagramas de DRX después de los tratamientos a 700 °C, durante 12 horas, se observa como parte de los reactivos iniciales permanecen sin reaccionar y coexisten con el óxido sin dopar tipo Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$ (Figura 6.1). Al aumentar la temperatura, en todos los casos se distingue una fase señalada en el diagrama de DRX (▽). Esta fase se forma hacia los 900 °C para la composición con $x = 0.2$, mientras que la temperatura a la que se detecta en $x = 0.5$ y 2 es inferior, hacia 800 °C. La fase permanece en las muestras obtenidas a temperaturas elevadas, aumentando en proporción al aumentar el contenido de hafnio.

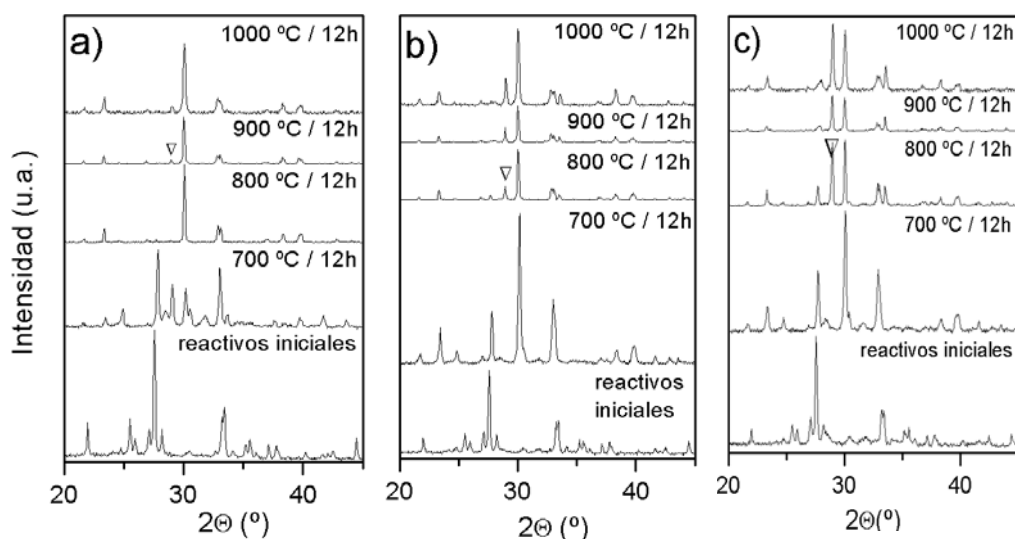


Figura 6.1. Diagramas de DRX de los productos de los tratamientos térmicos acumulativos en la síntesis de $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ con $x = 0.2, 0.5$ y 1 , por reacción de estado sólido. (∇ = Fase rica en Hf).

El catión Hf(IV) no parece incorporarse a la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ por reacción de estado sólido. El método de la mecanoactivación puede favorecer la incorporación de dicho catión a la estructura, ya que mejora las condiciones de síntesis, pudiendo obtenerse el óxido a menores temperaturas y evitando la formación de la fase desconocida rica en hafnio.

6.2.2. Activación mecanoquímica ($0.1 \leq x \leq 3$)

La mezcla de reactivos iniciales en cantidades estequiométricas, Bi_2O_3 , TiO_2 y HfO_2 , para la síntesis de la solución sólida $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ con composiciones $x = 0.1, 0.2, 0.5$ y 3 , se tratan en un mortero vibratorio durante 168 horas (7 días). La evolución de la reacción durante el tratamiento mecánico se muestra en la Figura 6.2a. Los picos de las fases cristalinas que corresponden a la mezcla inicial, se ensanchan y pierden intensidad durante el tratamiento mecánico, lo que indica que el tamaño de partícula disminuye. El precursor obtenido tras 168 horas de molienda es amorfo a la DRX, en las composiciones con $x = 0.1$ y 0.2 (Figuras 6.2a-b). En cambio, en el caso del precursor preparado para obtener la composición con $x = 0.5$ se distinguen restos de HfO_2 ; y la presencia de este reactivo aún es más notable para $x = 3$ (Figura 6.2c-d). Por tanto, se concluye que la muestra se amorfiza con mayor dificultad al aumentar el contenido en hafnio.

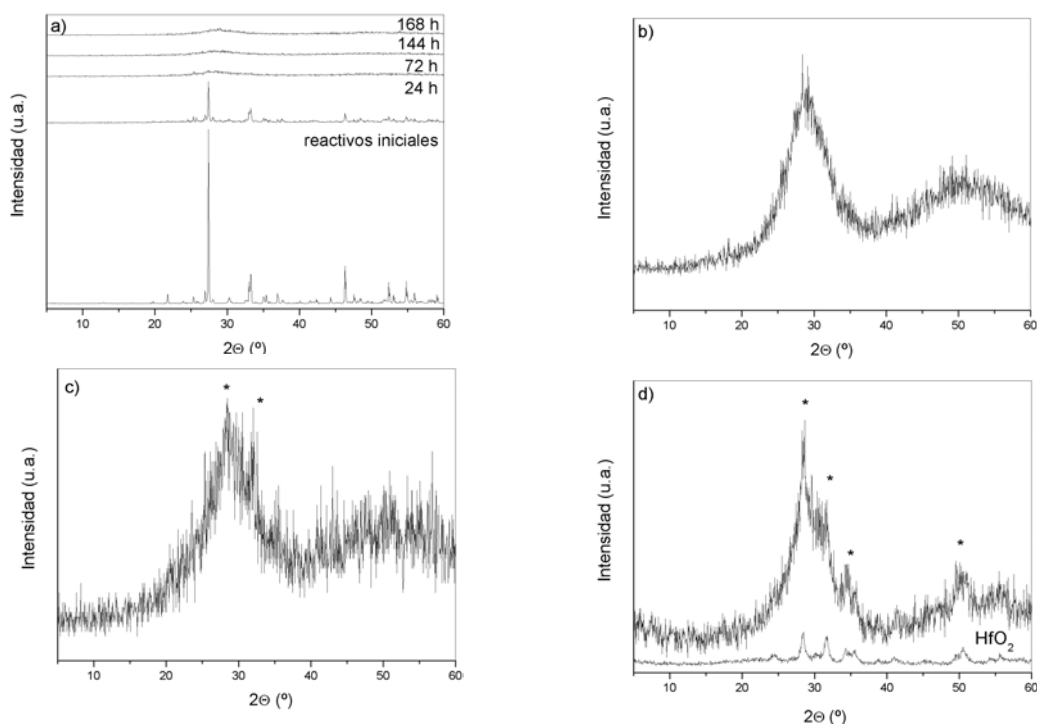


Figura 6.2. Diagramas de DRX que muestran a) la evolución de los productos obtenidos para la síntesis de $Bi_4Ti_{3-x}Hf_xO_{12}$ con $x = 0.1$; y los precursores obtenidos para b) $x = 0.2$, c) $x = 0.5$ y d) $x = 3$, tras 168 horas de molienda, a partir de los reactivos iniciales Bi_2O_3 , TiO_2 y HfO_2 , durante el tratamiento mecánico en un mortero vibratorio. (* = HfO_2).

Las curvas de ATD de los precursores preparados para obtener las composiciones con $x = 0.1$ y 0.5 , muestran en el calentamiento tres picos exotérmicos y uno en el enfriamiento (Figura 6.3). Ambas curvas presentan un primer pico ancho entre 180 y 330 °C. El siguiente pico está mucho mejor definido y se sitúa a 460 y 473 °C, seguido de otro más ancho a 558 y 534 °C, para las composiciones con $x = 0.1$ y 0.5 , respectivamente. El pico exotérmico que aparece en el enfriamiento hacia 665 °C se asocia a un cambio estructural, relacionado con la transición para-ferroeléctrica. En la curva del TG se distinguen dos pérdidas de masa, la primera, hasta 310 °C, es la más significativa y corresponde a la eliminación del agua adsorbida durante el tratamiento mecánico, análogamente a lo observado en los procesos descritos anteriormente en esta Memoria.

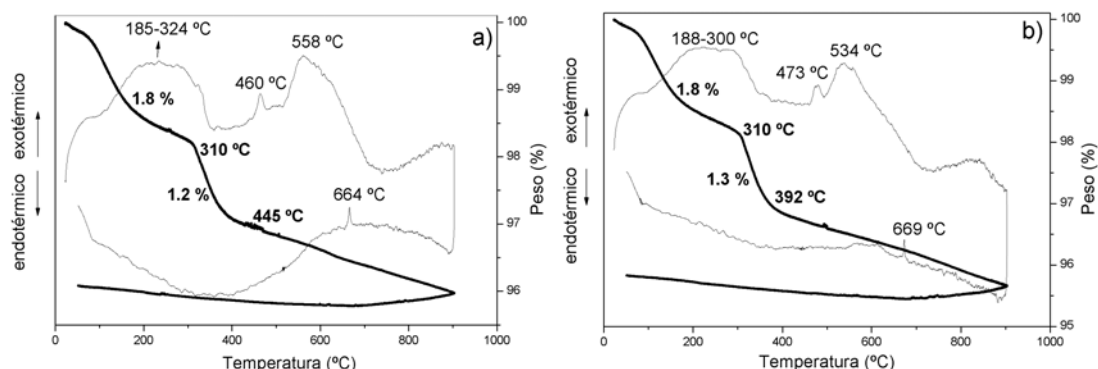


Figura 6.3. Curvas del análisis térmico, TG y ATD, de los precursores activados en el mortero vibratorio, durante 168 horas, para la síntesis de las fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ con a) $x = 0.1$ y b) $x = 0.5$.

Los análisis térmicos de los precursores mecanoactivados de la solución sólida con valores de $x = 0.1$ y 0.5 son diferentes a los de $x = 3$ (Figura 6.4). En este último, la curva del ATD del precursor activado no presenta ningún pico; y la gráfica del TG no muestra importantes pérdidas de masa, salvo la primera, hasta 270 °C , similar a la de los otros precursores.

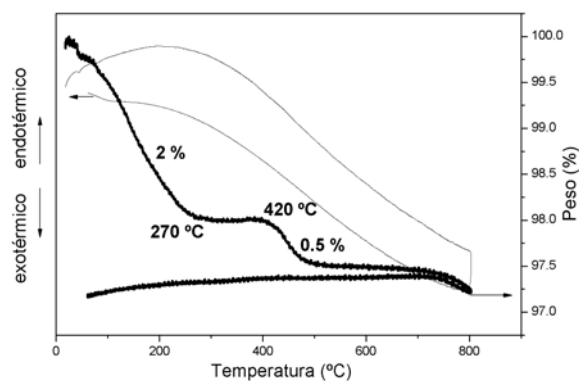


Figura 6.4. Curvas del análisis térmico, TG y ATD, del precursor activado en el mortero vibratorio, durante 168 horas, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$.

Los diagramas de DRX después de los distintos tratamientos no acumulativos del precursor mecanoactivado, para la síntesis de la fase con $x = 0.1$ (Figura 6.5), permiten explicar el comportamiento térmico. El precursor amorfo reacciona a 300 °C para dar lugar a una fase tipo fluorita de composición indeterminada Bi-Ti-Hf-O. A 500 °C se forma un óxido tipo Aurivillius que coexiste con la fase fluorita, la cual deja de estar presente a 700 °C . De estos

resultados se deduce que el primer pico ancho de la curva del ATD de este precursor, corresponde a la formación de la fase tipo fluorita y el segundo pico a la fase Aurivillius. Probablemente, el tercer pico corresponda a una modificación en la estructura, debida a la incorporación del hafnio en la misma. Según los diagramas de DRX sólo se detecta una fase Aurivillius a partir del tratamiento a 700 °C, no pudiéndose afirmar que el hafnio se incorpora en la posición B de la capa pseudo-perovskita, ya que su proporción en la muestra es tan pequeña que los cambios son casi inapreciables.

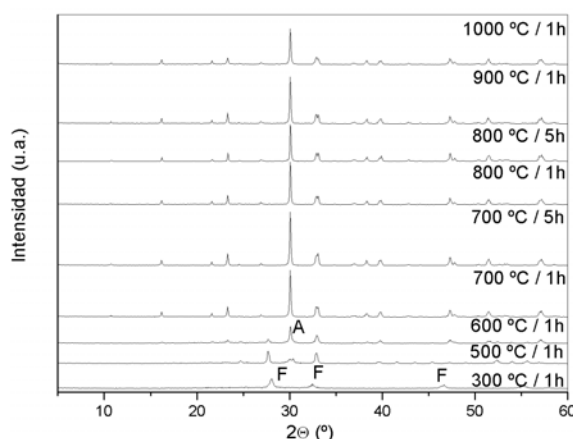


Figura 6.5. Diagramas de DRX tras los tratamientos térmicos no acumulativos a los que se somete el precursor activado en el mortero vibratorio, durante 168 horas, para la síntesis de $Bi_4Ti_{3-x}Hf_xO_{12}$ con $x = 0.1$. (F = Fase tipo fluorita; A = Fase tipo Aurivillius).

La evolución térmica del precursor activado de la composición correspondiente a $x = 0.2$ es análoga a la del precursor con composición $x = 0.1$. Los difractogramas del precursor de composición $Bi_4Ti_{2.8}Hf_{0.2}O_{12}$, tras diversos tratamientos térmicos no acumulativos a diversas temperaturas, se recogen en la Figura 6.6. A 700 °C se distingue sólo una fase tipo Aurivillius y a partir de 800 °C se forma otra fase que corresponde a la observada por el método de reacción de estado sólido. Se trata de la fase rica en hafnio, y permanece al aumentar la temperatura de los tratamientos térmicos.

La Figura 6.7 recoge los diagramas de DRX después de los tratamientos térmicos no acumulativos a los que se somete el precursor activado, para sintetizar la composición $Bi_4Ti_{2.5}Hf_{0.5}O_{12}$ ($x = 0.5$). La evolución a bajas temperaturas es similar que la de los precursores anteriormente descritos, a partir del sólido amorfo se forma la fase fluorita y a continuación la fase Aurivillius. A 700°C se detecta la fase rica en hafnio, junto con la tipo Aurivillius que

aparecía a 500 °C y algunos restos de la tipo fluorita. En resumen, todo parece indicar que la fase Aurivillius correspondiente a $x = 0.5$ no puede ser obtenida bajo estas condiciones de síntesis.

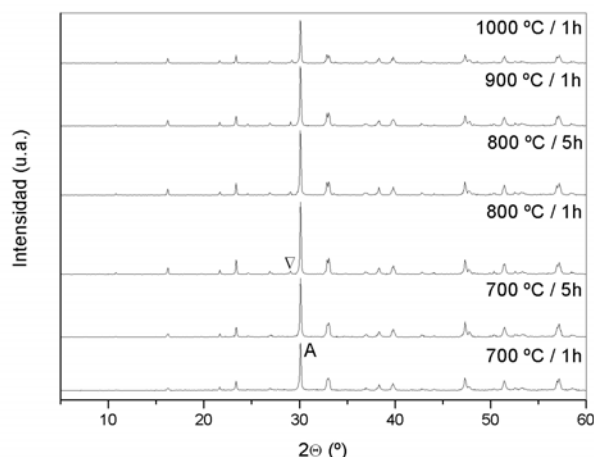


Figura 6.6. Diagramas de DRX tras los tratamientos térmicos no acumulativos a los que se somete el precursor activado en el mortero vibratorio, durante 168 horas, para la síntesis de $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ con $x = 0.2$. (A = Fase tipo Aurivillius; ∇ = Fase rica en Hf).

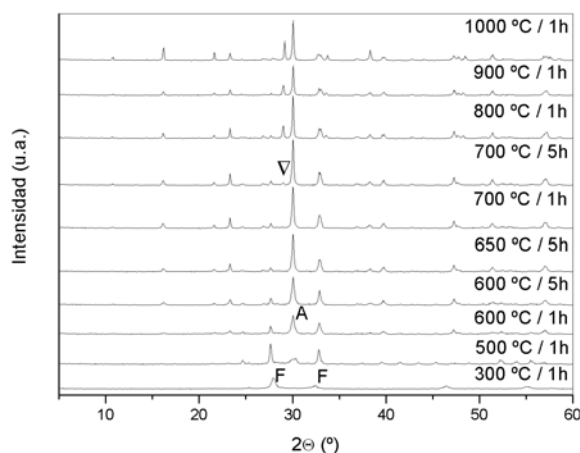


Figura 6.7. Diagramas de DRX tras los tratamientos térmicos no acumulativos a los que se somete el precursor activado en el mortero vibratorio, durante 168 horas, para la síntesis de $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ con $x = 0.5$. (F = Fase tipo fluorita; A = Fase tipo Aurivillius; ∇ = Fase rica en Hf).

El precursor no amorfo obtenido para formar la fase $Bi_4Hf_3O_{12}$ se somete a distintos tratamientos térmicos (Figura 6.8). Los resultados muestran que la composición no da lugar a una estructura tipo Aurivillius, sino que forma otra fase diferente. Con objeto de averiguar qué fase se obtiene, se realiza una búsqueda de otras posibles fases (fichero ICDD), sabiendo que se parte de Bi_2O_3 y HfO_2 .

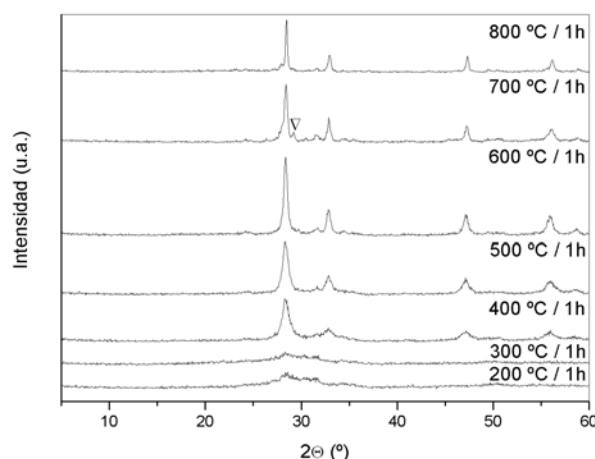


Figura 6.8. Diagramas de DRX tras los tratamientos térmicos no acumulativos a los que se somete el precursor activado en el mortero vibratorio, durante 168 horas, para la síntesis de $Bi_4Hf_3O_{12}$. (∇ = Fase rica en Hf).

De los polimorfos del óxido de bismuto, la fase δ - Bi_2O_3 presenta una estructura abierta tipo fluorita^{187,188}, es decir, tiene facilidad para acoger en su estructura una amplia variedad de cationes. Además, las posiciones de los picos de la fase Bi_2O_3 (ICDD-PDF 27-0050) y la de $Bi_{7.78}Hf_{0.22}O_{12.11}$ (ICDD-PDF 43-0207) se asemejan. La fase formada a partir del precursor activado de la mezcla $2Bi_2O_3 + 3HfO_2$ (Figura 6.8) y la fase $Bi_{7.78}Hf_{0.22}O_{12.11}$ presentan el mismo número de picos y una relación de intensidades similar, aunque con la posición de los mismos desplazada (Figura 6.9a). De estos resultados se concluye que la fase con composición $x = 3$ presenta una estructura tipo fluorita $[(Bi,Hf)_2O_{3+\delta}]$, que se forma cuando el Hf(IV) se incorpora en la estructura del Bi_2O_3 . La fase no se encuentra en las fichas ICDD, y con el fin de averiguar la composición exacta de la misma, se intentan sintetizar los óxidos $Bi_{2-x}Hf_xO_{3+x/2}\square_{1-x/2}$ para $x = 0.5$ y 1 por el método de estado sólido (Figura 6.9b). En los diagramas de DRX no se detectan restos del reactivo inicial Bi_2O_3 , mientras que de HfO_2 sí. Cabe suponer que parte del Hf(IV)

entre en la estructura del Bi_2O_3 . Según los datos, no se puede saber la composición exacta de las fases ya que no se incorpora todo el hafnio en las proporciones empleadas.

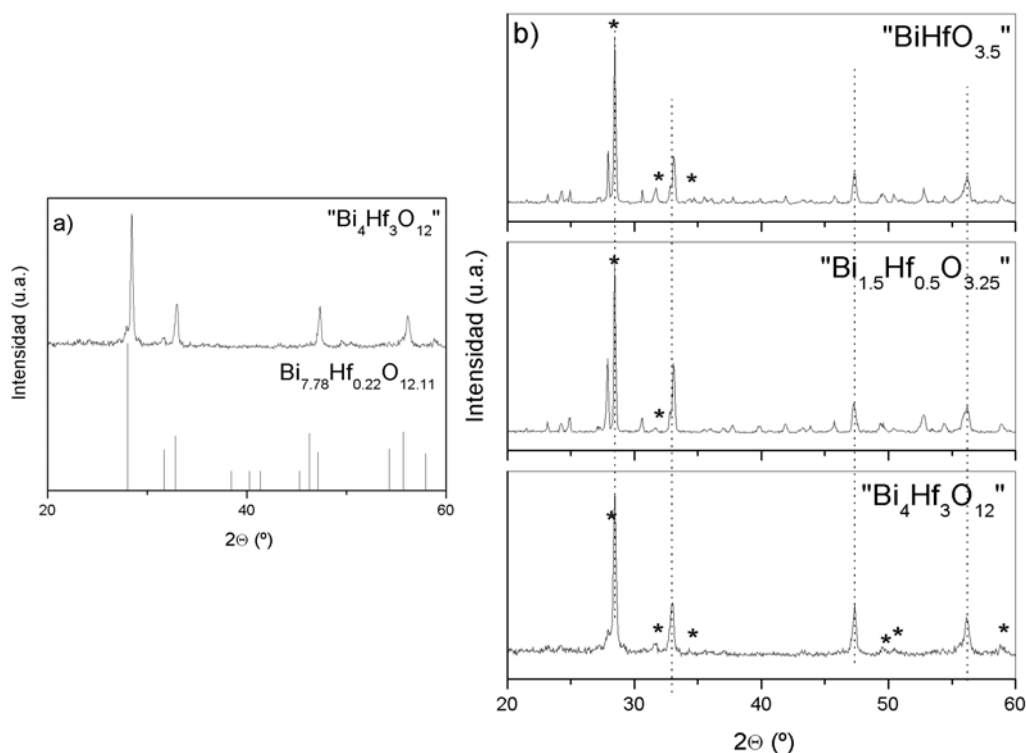


Figura 6.9. Diagramas de DRX del precursor activado en el mortero vibratorio, durante 168 horas, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ calentado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h comparado con a) $\text{Bi}_{7.78}\text{Hf}_{0.22}\text{O}_{12.11}$ ICDD-PDF 43-0207; y b) $\text{Bi}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_{3+x/2}$ para $x = 0.5$ y 1 . (* = HfO_2).

6.2.3. Determinación de los parámetros reticulares de $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.1$ y 0.2)

Los parámetros reticulares de la fase sin dopar $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y los obtenidos a partir de los diagramas de DRX para las composiciones con $x = 0.1$ y 0.2 de la solución sólida $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ se comparan para saber si el hafnio entra en la estructura y, si lo hace, observar el efecto que produce su incorporación en la red. La composición con $x = 0.1$ más cristalina se consigue al calentar el precursor mecanoactivado durante 168 horas, en el mortero vibratorio, a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas; y en el caso de $x = 0.2$, tras el tratamiento a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas.

Los parámetros reticulares de las fases se obtienen a partir de los diagramas de DRX realizados a temperatura ambiente, y utilizando como punto de partida los datos estructurales obtenidos por Rae et al.^{185,189} para la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$ (Figura 6.10 y Tabla 6.1).

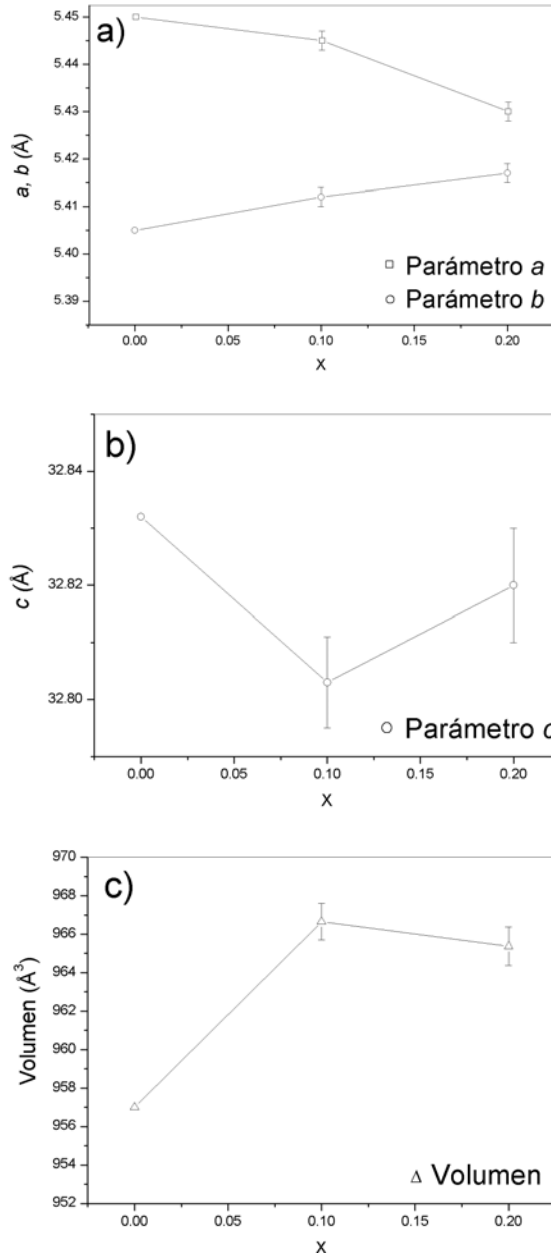


Figura 6.10. Parámetros reticulares de las fases de composición nominal $Bi_4Ti_{3-x}Hf_xO_{12}$ para $x = 0.1$ y 0.2 , a) parámetros a y b , b) parámetro c , c) volumen de la celdilla unidad.

Los parámetros a y b se van asemejando cuanto mayor es el contenido de hafnio en la red, tendiendo a la tetragonalidad. El parámetro c disminuye en la fase con $x = 0.1$ y vuelve a aumentar muy ligeramente en $x = 0.2$, de esta manera el volumen de la celdilla unidad no varia apenas. Según esto, el hafnio se introduce en la estructura. La fase con $x = 0.1$ ($\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Hf}_{0.1}\text{O}_{12}$) se obtiene pura, mientras que para la $x = 0.2$ existe la duda de que se forme una fase única, bajo estas condiciones. El límite de dopado se encuentra entre $x = 0.1$ y 0.2 , más próximo a este último valor.

Tabla 6.1. Parámetros reticulares de las fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{15}$.

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Volumen (Å ³) |
|--|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ¹⁸⁵ | 5.450 | 5.405 | 32.832 | 967 |
| $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Hf}_{0.1}\text{O}_{12}$ | 5.445(2) | 5.412(2) | 32.803(1) | 967(1) |
| $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.8}\text{Hf}_{0.2}\text{O}_{12}$ | 5.430(2) | 5.417(2) | 32.82(1) | 966(1) |
| $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ | 5.4476(5) | 5.4406(5) | 41.006(3) | 1215.6(3) |
| $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{3.9}\text{Hf}_{0.1}\text{O}_{15}$ | 5.441(2) | 5.441(2) | 40.95(1) | 1213(1) |
| $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{3.8}\text{Hf}_{0.2}\text{O}_{15}$ | 5.447(2) | 5.447(2) | 40.93(1) | 1215(1) |
| $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{3.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_{15}$ | 5.455(4) | 5.455(4) | 40.99(3) | 1222(3) |

6.3. $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{15}$ ($n = 4$)

En este caso las capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ se encuentran separadas por 4 filas de octaedros BO_6 . El catión B, que es Ti(IV), se pretende sustituir parcialmente por Hf(IV). A la vista de los resultados en el caso de la solución sólida $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$, cabe esperar que la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{15}$ (con $n = 4$) se pueda dopar con pequeñas proporciones de hafnio, mediante el método de la activación mecanoquímica.

6.3.1. Activación mecanoquímica ($0.1 \leq x \leq 0.5$)

Los reactivos iniciales Bi_2O_3 , TiO_2 , SrCO_3 y HfO_2 se someten a un tratamiento mecánico en un mortero vibratorio. Los resultados de la evolución de la molienda se muestran en la Figura 6.11. Como en todos los casos precedentes, los picos se ensanchan y pierden intensidad a medida que la molienda se hace más prolongada, al reducirse el tamaño de partícula. Con el fin de evitar tiempos muy largos de molienda, los precursores activados se obtienen tras un tiempo máximo de molienda de 8 días (192 horas), aunque no sean amorfos

(Figura 6.11). Todos los precursores presentan un diagrama de DRX con restos identificables de $SrCO_3$ y HfO_2 .

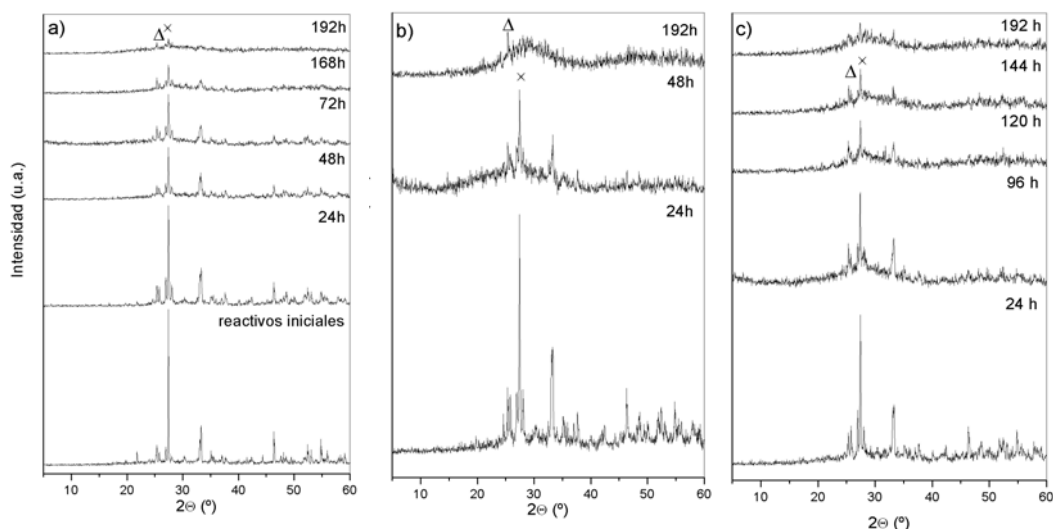


Figura 6.11. Diagramas de DRX de la evolución de la molienda de las composiciones nominales $Bi_4SrTi_{4-x}Hf_xO_{15}$ a) $x = 0.1$, b) $x = 0.2$ y c) $x = 0.5$. ($\Delta = SrCO_3$; $\times = HfO_2$).

Los resultados de los tratamientos térmicos no acumulativos de las distintas composiciones estudiadas se recogen en la Figura 6.12. El precursor de composición $Bi_4SrTi_{3.9}Hf_{0.1}O_{15}$ ($x = 0.1$) muestra la presencia de reactivos iniciales en la mezcla calentada a $300\text{ }^\circ\text{C}$, y al aumentar la temperatura, el óxido de hafnio se va introduciendo en la estructura, dando lugar a una fluorita de composición indeterminada. A $500\text{ }^\circ\text{C}$ se forma una fase tipo Aurivillius, coexistiendo con la tipo fluorita y el $SrCO_3$. A $700\text{ }^\circ\text{C}$ se elimina el CO_2 , quedando como fase mayoritaria la tipo Aurivillius (Figura 6.12a). El precursor de composición $Bi_4SrTi_{3.8}Hf_{0.2}O_{15}$ ($x = 0.2$) tiene un comportamiento térmico similar, tal y como se observa en la Figura 6.12b. En el caso del precursor de composición $Bi_4SrTi_{3.5}Hf_{0.5}O_{15}$ ($x = 0.5$), el comportamiento es similar a los anteriores hasta que se alcanza la temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 6.12c), temperatura a la que se observa la formación de una fase cuyos picos coinciden con la fase rica en hafnio detectada en la síntesis descrita para las fases $Bi_4Ti_{3-x}Hf_xO_{12}$, del apartado anterior.

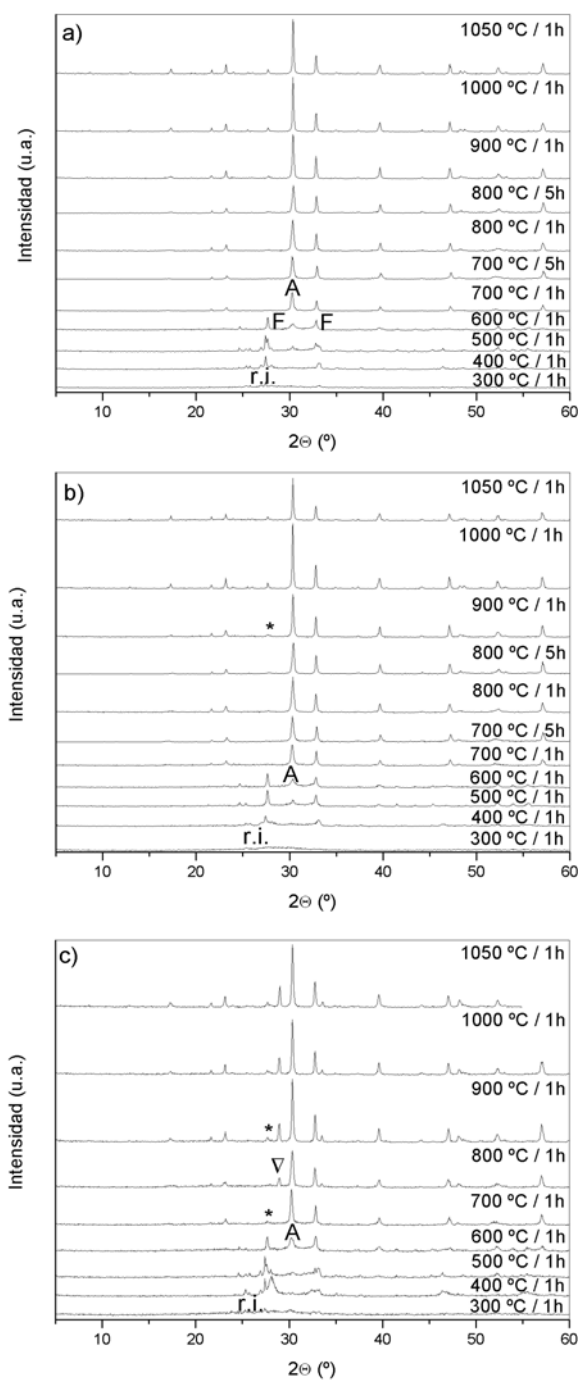


Figura 6.12. Tratamientos térmicos de los precursores mecanoactivados de composición nominal $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{15}$ a) $x = 0.1$, b) $x = 0.2$ y c) $x = 0.5$. (F = Fase tipo fluorita; A = Fase tipo Aurivillius; r.i. = reactivos iniciales; * = Fase rica en Hf; ∇ = Fase rica en Hf descrita para las fases con $n = 3$).

6.3.2. Determinación de los parámetros reticulares de $Bi_4SrTi_{4-x}Hf_xO_{15}$ ($x = 0.1, 0.2$ y 0.5)

A partir de los diagramas de DRX de las fases aisladas más cristalinas, se obtienen los parámetros reticulares de la celdilla unidad (Tabla 6.1 y Figura 6.13) y se comparan con los de la fase $Bi_4SrTi_4O_{15}$ ($n = 4$). En las fases con $x = 0.1$ y 0.2 , el difractograma muestra la

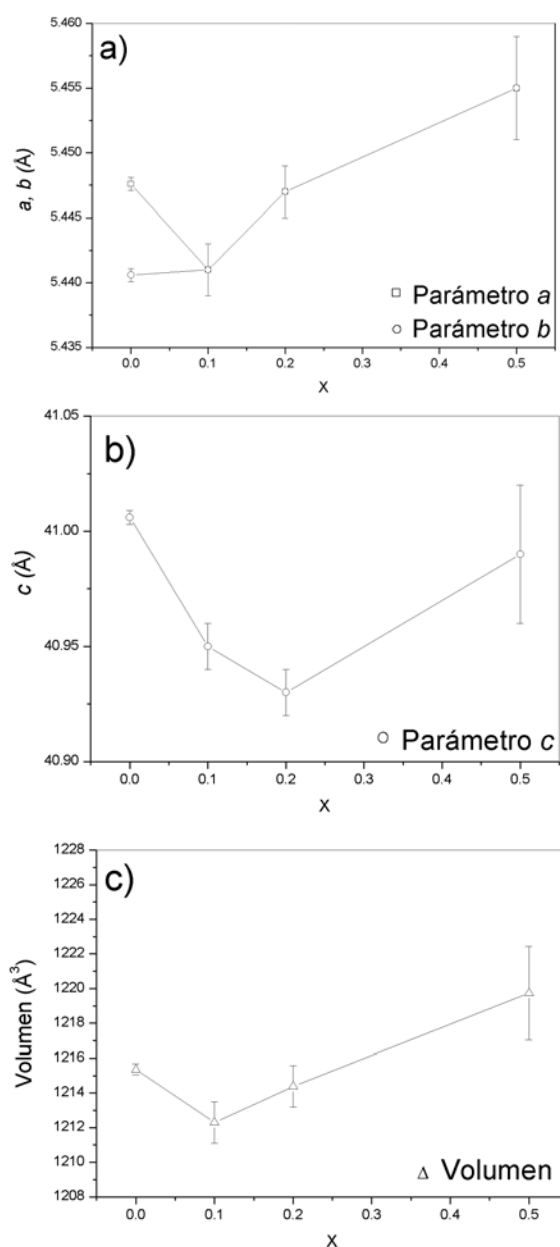


Figura 6.13. Parámetros reticulares de las fases de composiciones nominales $Bi_4SrTi_{4-x}Hf_xO_{15}$, a) parámetros a y b , b) parámetro c , c) volumen de la celdilla unidad.

mayor cristalinidad tras calentar los precursores mecanoactivados a 800 °C, durante 5 horas; y para $x = 0.5$ a 700 °C, también durante 5 horas.

En el caso de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{15}$ con $x = 0.1$ los parámetros a y b son idénticos, y junto con el parámetro c , tienden a disminuir, con respecto a la fase sin dopar. En la composición con $x = 0.2$, la variación en los parámetros con respecto a $x = 0.1$ es muy pequeña, es decir, no parece mostrar que todo el hafnio se pueda introducir en la estructura; y en la composición con $x = 0.5$ el error es tan grande que no se puede concluir ningún resultado. De manera que el límite de dopado se encuentra entre $x = 0.1$ y 0.2 , como ocurría en las fases con $n = 3$, sólo que en este caso se llega a una simetría tetragonal.

6.4. $\text{SrHfO}_3 (n = \infty)$

El estudio de la perovskita tridimensional SrHfO_3 es interesante puesto que el límite de dopado de la fase Aurivillius $\text{Bi}_4\text{SrTi}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{15}$ es bajo, y uno de los posibles problemas podría ser la dificultad para incorporar el catión Hf(IV) en la posición B de la estructura perovskita.

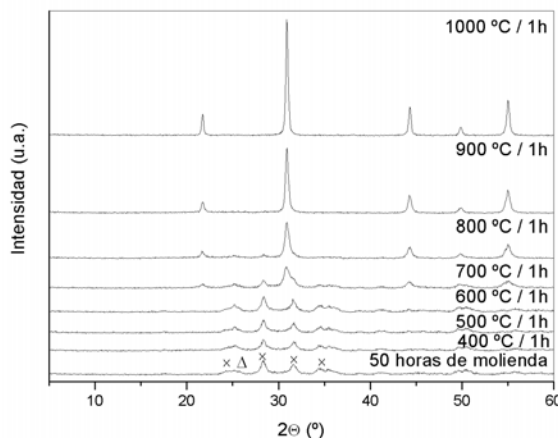


Figura 6.14. Tratamientos térmicos del precursor mecanoactivado de composición nominal SrHfO_3 . ($\Delta = \text{SrCO}_3$; $\times = \text{HfO}_2$).

La fase SrHfO_3 se sintetiza por el método de la mecanoactivación, los reactivos iniciales, en cantidades estequiométricas, se someten a un tratamiento mecánico en un mortero plantario durante 50 horas. Tras la molienda, se detecta el HfO_2 y restos de SrCO_3 (Figura 6.14). Según los diagramas de DRX, se observa que los reactivos reaccionan y la fase SrHfO_3 se forma a tan solo 700 °C, siendo más cristalina al aumentar la temperatura (ficha ICDD-PDF 45-0212). Los resultados muestran que el hafnio no presenta problemas para situarse en una posición B de

una perovskita tridimensional, sin embargo, sí surgen cuando se trata de una perovskita en capas, es decir, una fase tipo Aurivillius.

6.5. Papel del catión B en la capa pseudo-perovskita

El grado de sustitución del catión Ti(IV) por Hf(IV) es bajo, el límite de dopado, tanto para la solución sólida $Bi_4Ti_{3-x}Hf_xO_{12}$ como para la $Bi_4SrTi_{4-x}Hf_xO_{15}$ se encuentra entre $0.1 < x < 0.2$. El hafnio es un catión con un radio iónico mayor que el titanio, con lo que parece razonable pensar que al incorporarse en la estructura los parámetros de red aumenten. Sin embargo, en las composiciones con $n = 3$ y 4 , el eje c disminuye y los parámetros a y b tienden a igualarse, disminuyendo el grado de ortorrombicidad.

La posición B de la capa pseudo-perovskita es difícil de dopar cuando el catión sustituyente presenta un tamaño mucho mayor al del titanio (0.605 \AA), según la literatura^{24,190,191} es más fácil de incorporar cationes con tamaños similares aunque sean de diferentes estados de oxidación y haya que compensar cargas. Este hecho es fácil de explicar atendiendo al factor de tolerancia de Goldschmidt para las perovskitas⁶. Dicho factor de tolerancia se define como la relación entre los radios iónicos de los cationes A, B y O que forman la red:

$$t = \frac{(R_a + R_b)}{(\sqrt{2}(R_b + R_o))}$$

Para una hipotética perovskita “ $BiTiO_3$ ” o “ $Bi_2SrTi_3O_9$ ”, equivalentes a las fases $Bi_4Sr_{n-3}Ti_{n-x}O_{3n+3}$ ($n = 3$ y 4) sin dopar, los valores de t serían 0.959 y 0.973 , respectivamente. Al introducir hafnio en las posiciones B ($Bi_4Sr_{n-3}Ti_{n-x}Hf_xO_{3n+3}$) el valor de t disminuye significativamente, hasta 0.954 y 0.969 para $x = 0.3$, en el caso de $n = 3$ y 4 , respectivamente. De esta manera, se produce una inestabilización de la red al incrementarse las tensiones de ajuste entre las capas pseudo-perovskita y $[Bi_2O_2]$, impidiendo la formación de fases con alto contenido en Hf(IV).

6.6. Conclusiones finales

El método de la activación mecanoquímica permite obtener fases que por reacción de estado sólido, en las condiciones intentadas, no se forman. Mediante este método, se obtienen las soluciones sólidas nuevas: $Bi_4Ti_{3-x}Hf_xO_{12}$ y $Bi_4SrTi_{4-x}Hf_xO_{15}$ ($0 \leq x < 0.2$).

Durante el tratamiento mecánico, llevado a cabo en un mortero vibratorio, se observa que el reactivo inicial limitante para obtener un precursor activado amorfo según la DRX, es el HfO_2 , seguido del SrCO_3 .

El único aspecto que resta por ensayar, es la utilización de un sistema de activación más energético, un sistema planetario; aunque en función de los resultados obtenidos para las fases descritas en los apartados anteriores, no se esperarían resultados muy diferentes, pero si procesos de activación más rápidos.

7. Síntesis y caracterización estructural de las soluciones sólidas de la familia tipo Aurivillius $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb}$

- 7.1. Descripción general de las soluciones sólidas estudiadas
- 7.2. Protocolo de la síntesis por activación mecanoquímica
- 7.3. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.1 \leq x \leq 1.7$)
- 7.4. $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$)
- 7.5. $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.1$)
- 7.6. $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$)
- 7.7. $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 0.7$)
- 7.8. $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$)
- 7.9. $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$)
- 7.10. $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$)
- 7.11. Comportamiento e influencia de los distintos cationes a lo largo de la Tabla Periódica
- 7.12. Conclusiones finales

En 1999, el investigador B. H. Park y sus colaboradores¹⁰³ incorporaron el catión La(III) en la estructura de la fase tipo Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, preparada en forma de lámina delgada, y observaron que las propiedades ferroeléctricas del material mejoraban enormemente con pequeñas cantidades de dopante. Esto dio lugar a numerosas publicaciones acerca de la influencia de la incorporación de tierras raras en fases tipo Aurivillius, tanto en forma de lámina como de cerámica^{67,192-200}, entre ellas la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, objeto de estudio en este Capítulo.

7.1. Descripción general de las soluciones sólidas estudiadas

La fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, escogida para el estudio, presenta una elevada temperatura de transición ferro-paraeléctrica (hacia 510 °C) que la convierte en un material interesante para poder mejorar sus propiedades ferroeléctricas (no descritas en esta Memoria). Además, la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ no presenta problemas en la síntesis por activación mecanoquímica (Capítulo 3), por lo que es razonable pensar que las soluciones sólidas con tierras raras sean sencillas de preparar.

En esta Memoria, se presenta un estudio detallado de la síntesis de las soluciones sólidas: $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, donde R es la tierra rara empleada ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ e Yb), en las que el valor de x se encuentra entre 0 y la proporción de dopante máximo admitido por la estructura (límite de dopado).

7.1.1. Problemática en el dopado: incorporación de la tierra rara

Las fases tipo Aurivillius, formadas por los bloques $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$ y $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, se pueden dopar con tierras raras que sustituyen al catión Bi(III) , el cual ocupa dos posiciones muy diferentes, en ambas capas. Como se explicó en los Capítulos precedentes, el Bi(III) se caracteriza por su par de electrones no compartidos ($6s^2$), entorno electrónico que no presentan los cationes de tierras raras, por lo que, en principio, cabe suponer que el catión R(III) sustituirá preferiblemente al bismuto en la posición A de la capa pseudo-perovskita. Sin embargo, hay estudios que muestran que en el bloque $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ también se incorporan cationes sin pares de electrones desapareados, con radios iónicos similares al Bi(III) , como el Ba(II) ¹⁷ y el La(III) ^{52,53,201,202}, es decir, los cationes de lantánidos pueden sustituir al Bi(III) de cualquiera de las dos capas.

Todos los cationes sustituyentes se encuentran en estado de oxidación +3, y su radio iónico disminuye al aumentar su número atómico. En la Tabla 7.1 se recogen los radios iónicos de los cationes de las tierras raras utilizadas y del Bi(III), en coordinación 12, que es la correspondiente a la posición A de la capa pseudo-perovskita^{186,203}. El objetivo del estudio es conocer qué cationes R(III) se incorporan en la estructura tipo Aurivillius de la fase $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, en qué bloque se encuentran y cuál es el valor máximo admitido en la red.

Tabla 7.1. Radios iónicos (r.i.) del catión bismuto y de las tierras raras, en estado de oxidación +3 y con número de coordinación 12.

| | Bi^{3+} | La^{3+} | Pr^{3+} | Nd^{3+} | Sm^{3+} | Gd^{3+} | Dy^{3+} | Er^{3+} | Yb^{3+} |
|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| r.i. (Å) | 1.32 | 1.36 | 1.32 | 1.31 | 1.28 | 1.27 | 1.24 | 1.22 | 1.20 |

7.2. Protocolo de la síntesis por activación mecanoquímica

A la vista de los resultados logrados y descritos en los Capítulos previos, el método de la activación mecanoquímica es el que se emplea para la síntesis de estas fases.

Los reactivos iniciales empleados son Bi_2O_3 , SrCO_3 , TiO_2 (anatasa) y el óxido correspondiente a cada tierra rara, para cada solución sólida. En el caso del La(III) el reactivo utilizado es el La_2O_3 (Aldrich, 99.9 %), sin embargo, este óxido se hidrata y carbonata con facilidad, lo que hace necesario someterlo a un calentamiento previo a su uso. El óxido se calienta a 1000 °C durante 10 horas y forma La_2O_3 puro que es el utilizado. Los reactivos iniciales Nd_2O_3 y Sm_2O_3 (Cerac 99.9 %) también reaccionan con el agua del ambiente dando lugar a la existencia de trazas de $\text{Nd}(\text{OH})_3$ y $\text{Sm}(\text{OH})_3$ en los reactivos comerciales; tras el mismo tratamiento térmico que en el caso del lantano, forman los óxidos puros buscados. En el caso del Pr(III) el reactivo inicial empleado es Pr_6O_{11} (Cerac 99.9 %) que, al igual que el Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 e Yb_2O_3 , son óxidos estables (Cerac 99.9 %).

Las condiciones del tratamiento mecánico empleado se escogen en función del estudio de la síntesis de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ (Capítulo 3, apartado 3.3). La investigación previa mostró que el mortero planetario es más eficaz que el vibratorio, y en sólo 12 horas de molienda el precursor obtenido es amorfo según la DRX. De esta manera, el tratamiento mecánico para la síntesis de las fases $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ dopadas con tierras raras se lleva a cabo en un mortero planetario, durante 12 horas. En todos los casos, la evolución de la molienda se sigue por DRX, observándose en los difractogramas cómo los picos correspondientes a los reactivos iniciales disminuyen su intensidad y se ensanchan, lo que implica una reducción de tamaño de partícula. Una vez obtenido el precursor, se caracteriza mediante análisis térmico (TG-ATD).

Posteriormente, a partir de los diagramas de DRX de las fases más cristalinas, se determinan los parámetros reticulares de las celdillas unidad y se comparan con los de la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($n = 4$). Los parámetros reticulares deben evolucionar con la incorporación de las tierras raras a lo largo de las soluciones sólidas y además, los difractogramas no deben presentar fases secundarias, sólo así se puede concluir que una fase es pura. Una vez establecido el límite del dopado de la solución sólida, mediante los datos obtenidos por espectroscopía Raman se discute la posición que ocupa la tierra rara en la estructura tipo Aurivillius.

7.3. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.1 \leq x \leq 1.7$)

En la literatura se recogen datos sobre la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ dopada con La(III) hasta un valor máximo de $x = 1.2^{51,53,172,204,205}$. En el presente trabajo, los valores de x en las composiciones estudiadas de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ son 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.5, 1.6 y 1.7.

7.3.1. Activación mecanoquímica

El tratamiento mecánico, en un mortero planetario durante 12 horas, influye de igual manera en todas las composiciones de la solución sólida: los picos finos y agudos del difractograma correspondientes a la mezcla de reactivos iniciales se reducen y ensanchan; tras la molienda, los precursores son amorfos según la DRX. En la Figura 7.1 se recogen los difractogramas de los precursores activados de varias composiciones de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

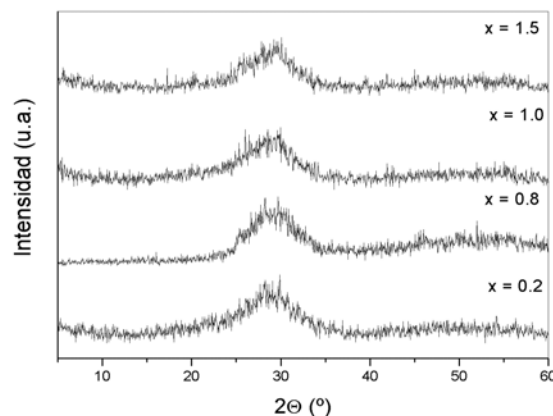


Figura 7.1. Diagramas de DRX de los precursores activados durante 12 horas en un mortero planetario, para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0.2, 0.8, 1.0$ y 1.5 .

Las curvas de los análisis térmicos (ATD y TG) indican diferentes evoluciones de los precursores, en función de la cantidad de La(III) en la composición. Los más representativos se muestran en la Figura 7.2. Las curvas del ATD de aquellas composiciones con valores de x pequeños ($x \leq 0.5$) presentan dos picos exotérmicos y uno endotérmico. La composición de $x = 1.0$ tiene tres picos exotérmicos en la curva de ATD, seguidos de uno endotérmico poco pronunciado. Las curvas de las composiciones entre $1 < x \leq 1.4$ muestran dos picos exotérmicos, de los que el primero tiende a desaparecer y el segundo a aumentar su intensidad, a

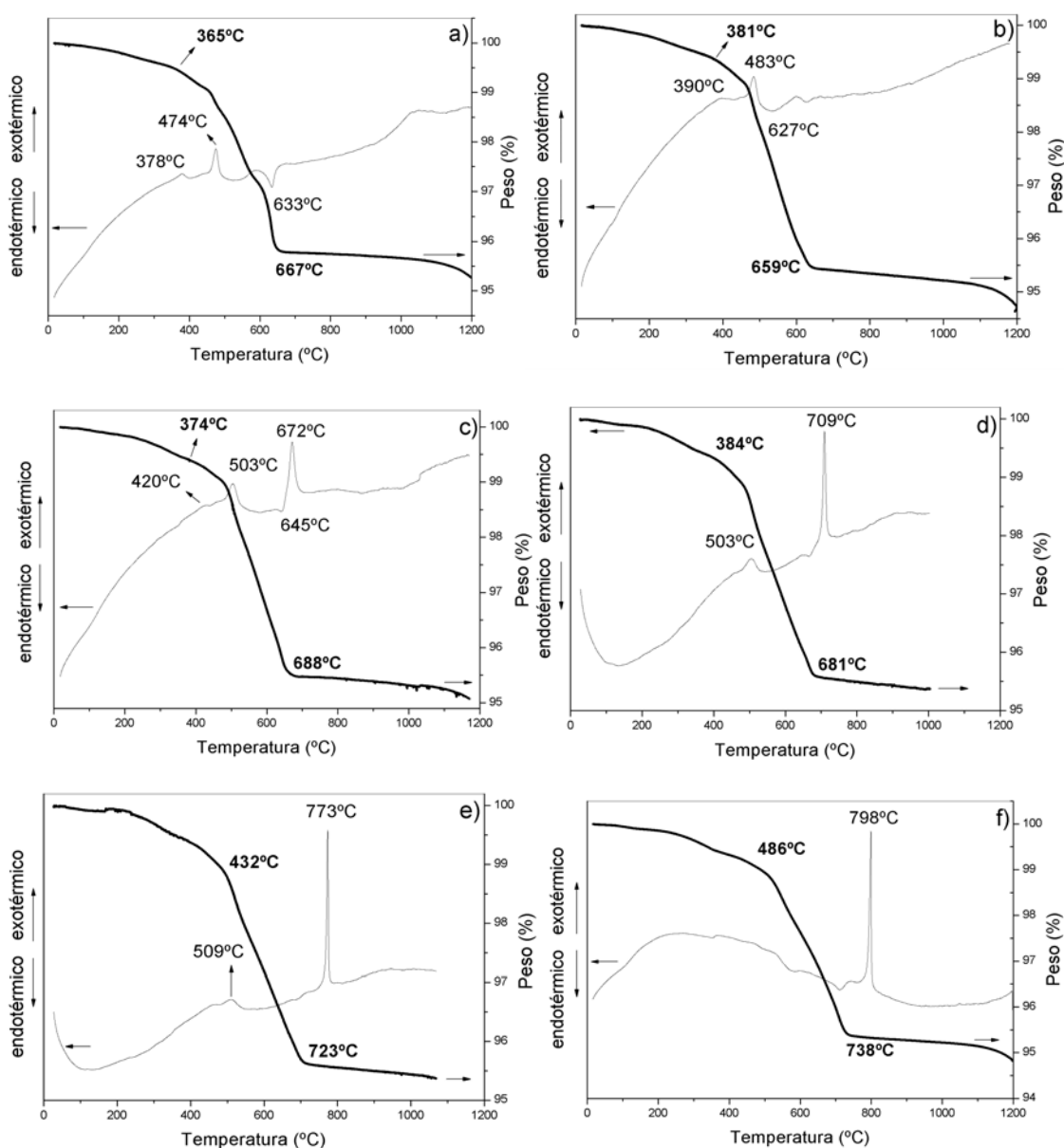


Figura 7.2. Curvas de los análisis térmicos, TG y ATD, de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.2$, b) $x = 0.5$, c) $x = 1.0$, d) $x = 1.2$, e) $x = 1.4$ y f) $x = 1.5$.

la vez que a situarse a temperaturas superiores; cuando $x > 1.4$ sólo aparece un pico exotérmico a mayores temperaturas que los anteriores.

Las curvas de los TG son similares en todos los casos. En primer lugar aparece una pequeña pérdida de masa, en una rampa suave hasta los 300-400 °C ($\approx 1\%$), seguida de otra pronunciada ($\approx 3.6\%$). Tal y como se estudió en los precursores analizados por TG y con un espectrómetro de masas acoplado (Capítulo 3), la primera pérdida corresponde al agua adsorbida durante el tratamiento mecánico, y la segunda, la más significativa, se debe a la eliminación de CO_2 que proviene del SrCO_3 . Por tanto, la eliminación del CO_2 se completa a la temperatura que señala la segunda rampa, que varía en función de la proporción de lantano que contiene el precursor activado. En aquellos precursores de composiciones con valores de x hasta 0.5, el proceso de descomposición del SrCO_3 finaliza hacia los 660 °C y para $x > 0.5$ aumenta, hasta alcanzar la temperatura de 738 y 761 °C en las composiciones con $x = 1.5$ y 1.6, respectivamente.

Los experimentos de DRX a temperaturas variables se realizan con el fin de conocer la evolución cristalográfica de los precursores (Figura 7.3). En el caso de la composición con $x = 0.5$, a 400 °C se forma una fase que coincide con el primer pico exotérmico a 390 °C del ATD. Al igual que se describió en los resultados de los capítulos anteriores, se observa que la fase formada es una tipo fluorita, con una composición indeterminada de Bi-La-Sr-Ti-O. A 500 °C se forma una fase tipo Aurivillius se corresponde con el segundo pico exotérmico del ATD a 483 °C. Las dos fases obtenidas coexisten hasta 700 °C, junto con el reactivo inicial SrCO_3 ($25.4^\circ 2\theta$) que está presente desde los 300 °C. La descomposición del SrCO_3 coincide con el pico endotérmico a 627 °C de la curva del ATD. A 700 °C la fase Aurivillius aparece aislada.

Los difractogramas a temperaturas variables del precursor de composición $x = 1.0$ (Figura 7.3b) presentan una evolución cristalográfica similar a los de $x = 0.5$. A 450 °C se distingue la fase tipo fluorita de composición indeterminada y a 550 °C la fase tipo Aurivillius. Ambas fases coexisten a 700 °C y la fase tipo Aurivillius queda aislada a 800 °C. De esta manera, el primer pico del ATD a 420 °C corresponde con la formación de la fase tipo fluorita y el segundo a 503 °C con la tipo Aurivillius; el tercero, a 672 °C, posiblemente se deba a la cristalización completa de la fase tipo Aurivillius con la incorporación del La(III) en la estructura. A 700 °C el pico a $25.4^\circ 2\theta$ de los difractogramas desaparece, coincidiendo con la descomposición del SrCO_3 .

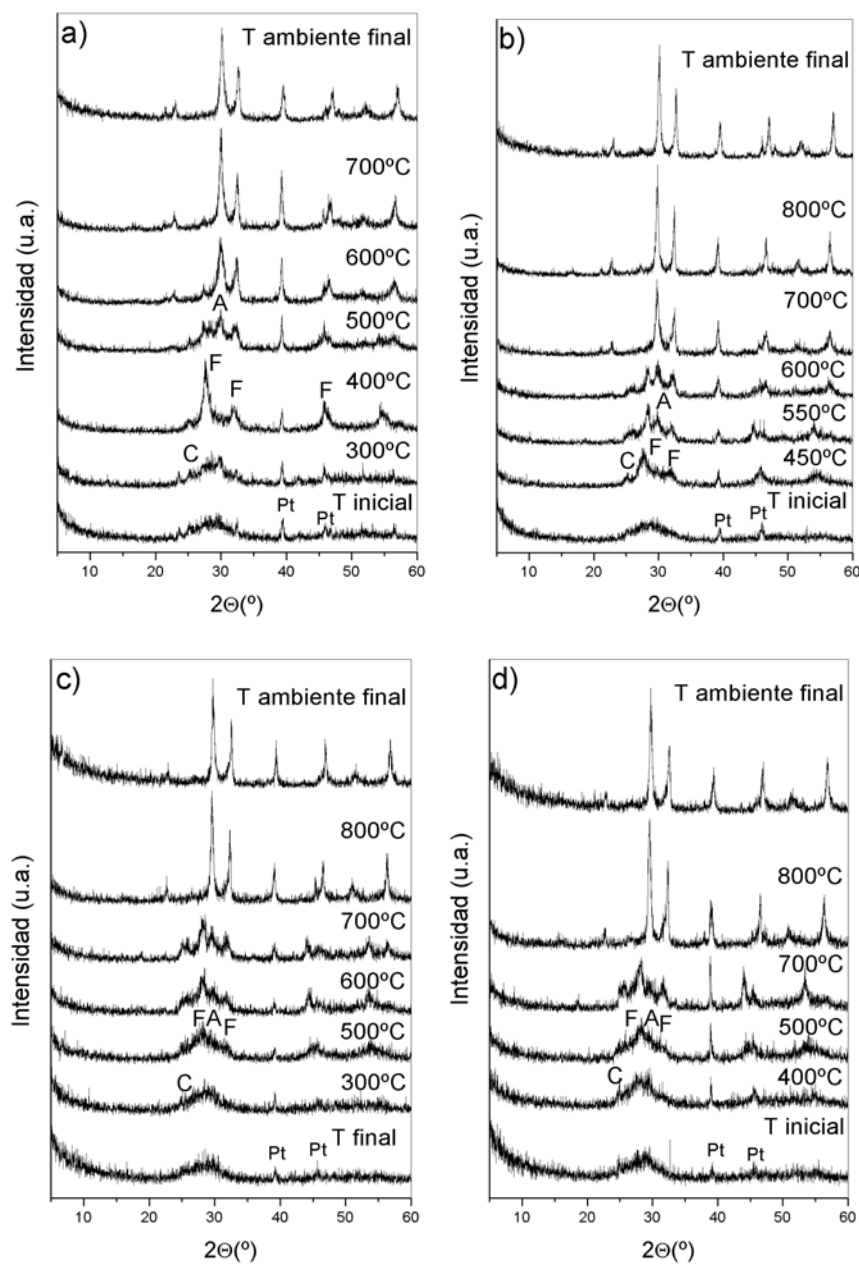


Figura 7.3. Diagramas de DRX a temperaturas variables de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, con a) $x = 0.5$, b) $x = 1.0$, c) $x = 1.5$ y d) $x = 1.6$. (C = SrCO_3 , F = Fase tipo fluorita, A = Fase tipo Aurivillius, Pt = Platino).

La evolución del precursor de la composición $x = 1.5$ se recoge en la Figura 7.3c. Durante el tratamiento térmico, se forma una fase tipo fluorita seguido de otra tipo Aurivillius. La fase tipo fluorita observada a 500°C es poco cristalina y se distingue con dificultad del amorfo y, además, se intuye la formación de la fase tipo Aurivillius. La falta de cristalinidad de

la fase intermedia también se refleja en la ausencia del pico exotérmico en la curva del ATD en ese rango de temperatura. A 600 y 700 °C coexisten las dos fases formadas, junto con trazas de SrCO_3 , presente desde los 300 °C. A 800 °C se descompone el carbonato y desaparece la fase tipo fluorita, mientras que la fase tipo Aurivillius aumenta considerablemente su cristalinidad. El pico exotérmico a 798 °C en la curva del ATD corresponde pues al proceso cristalización del óxido tipo Aurivillius, acompañado de la incorporación de La(III) en la estructura. La temperatura de descomposición del SrCO_3 es superior a la habitual, lo que explica el desplazamiento de la rampa del TG a mayores temperaturas.

La evolución cristalográfica, a temperaturas variables, del precursor con $x = 1.6$ es parecida a la de $x = 1.5$. La formación de una fase tipo fluorita, junto con la tipo Aurivillius, se observa a 500 °C (Figura 7.3d). A 800 °C, una vez descompuesto el SrCO_3 y transformada la fase fluorita, sólo aparece una fase tipo Aurivillius.

Por lo tanto, en el rango de las composiciones estudiadas se forma una fase intermedia tipo fluorita de composición indeterminada Bi-La-Sr-Ti-O, seguida de la formación de una tipo Aurivillius. La fase intermedia se distingue con menor claridad cuanto mayor es la cantidad de La(III) en la composición. Además, la fase tipo Aurivillius se aísla a mayores temperaturas al aumentar el valor de x .

Con el fin de intentar aislar la fase fluorita intermedia y las fases Aurivillius dopadas con La(III), los precursores amorfos se someten a diferentes tratamientos térmicos no acumulativos en horno. Las muestras obtenidas se caracterizan por DRX. En el caso de las composiciones que dan lugar a fases Aurivillius puras, se estudia la temperatura mínima a la cual queda aislada y las condiciones térmicas a las que la cristalinidad es máxima. En la Figura 7.4a se muestra la evolución del precursor con $x = 0.2$ hasta 800 °C, temperatura mínima a la que la fase Aurivillius dopada es pura. La fase tipo fluorita se distingue tras calentar el precursor a 400 °C, acompañada del óxido tipo Aurivillius, es decir, la fase intermedia no se obtiene como fase única. Al aumentar la temperatura, la intensidad de los picos de la fase fluorita disminuyen y, en el caso de la fase tipo Aurivillius, los picos se estrechan y aumentan en intensidad. Una vez obtenido el óxido $\text{Bi}_{3.8}\text{La}_{0.2}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, la cristalinidad aumenta con la temperatura, siendo máxima a 1050 °C (Figura 7.4b) y a partir de ahí descompone parcialmente.

En la Figura 7.5a, los diagramas de DRX de la composición con $x = 0.5$ muestran la fase fluorita intermedia a 400 °C sin la presencia de la fase tipo Aurivillius, mientras que ésta se

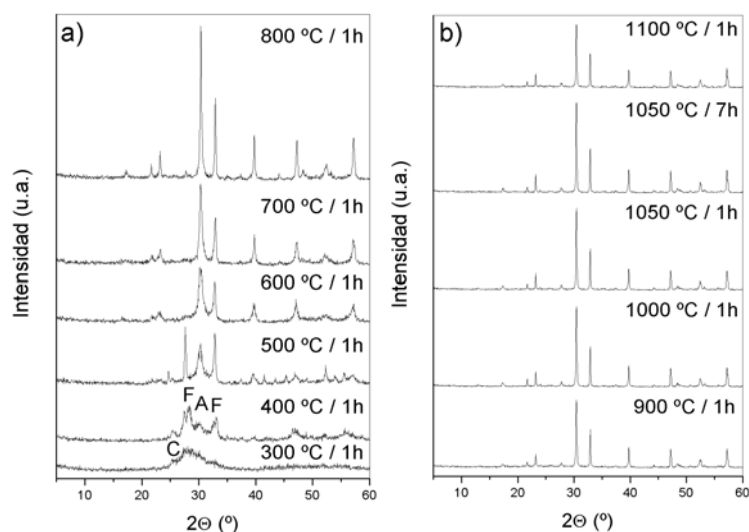


Figura 7.4. Diagramas de DRX del precursor activado y calentado a varias temperaturas hasta a) obtener la fase pura y b) averiguar cuando se produce la máxima cristalinidad, para la síntesis de $\text{Bi}_{3.8}\text{La}_{0.2}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. (C = SrCO_3 , F = Fase tipo fluorita, A = Fase tipo Aurivillius).

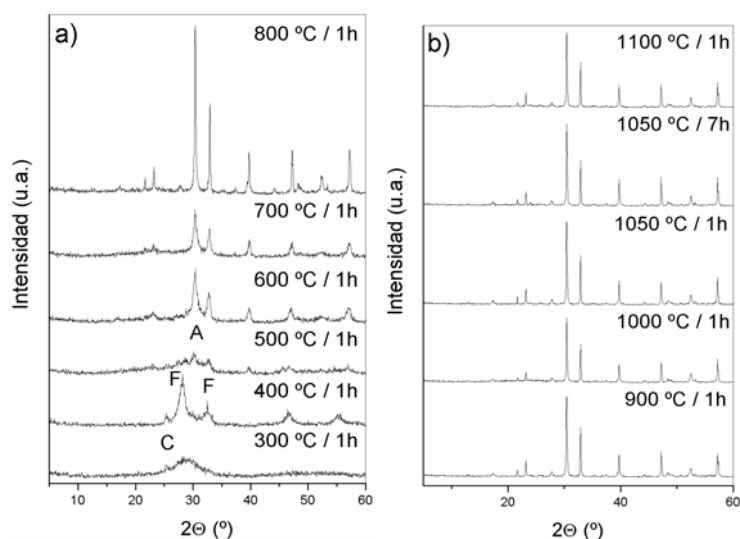


Figura 7.5. Diagramas de DRX del precursor activado y calentado a varias temperaturas hasta a) obtener la fase pura y b) averiguar cuando se produce la máxima cristalinidad, para la síntesis de $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. (C = SrCO_3 , F = Fase tipo fluorita, A = Fase tipo Aurivillius).

distingue a 500 °C. A partir de esta temperatura, el óxido tipo Aurivillius aumenta en proporción frente a la fase fluorita, y a 800 °C es pura. El comportamiento del precursor sometido a los tratamientos a altas temperaturas es análogo al de la composición con $x = 0.2$. La cristalinidad

de la fase $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ aumenta con la temperatura, y a 1100 °C, los picos empiezan a disminuir intensidad (Figura 7.5b), probablemente debido al inicio de su descomposición.

Los diagramas de DRX de los tratamientos térmicos del precursor activado para obtener la fase con $x = 1.0$ se muestran en la Figura 7.6. La fase tipo fluorita también aparece sin mezclar con la tipo Aurivillius a 400 °C. la cual comienza a estar presente al aumentar la temperatura. La fase Aurivillius dopada se aísla tras el tratamiento a 900 °C (Figura 7.6a). Los difractogramas a altas temperaturas indican nuevamente que la máxima cristalinidad de la fase se consigue tras el tratamiento a 1050 °C (Figura 7.6b).

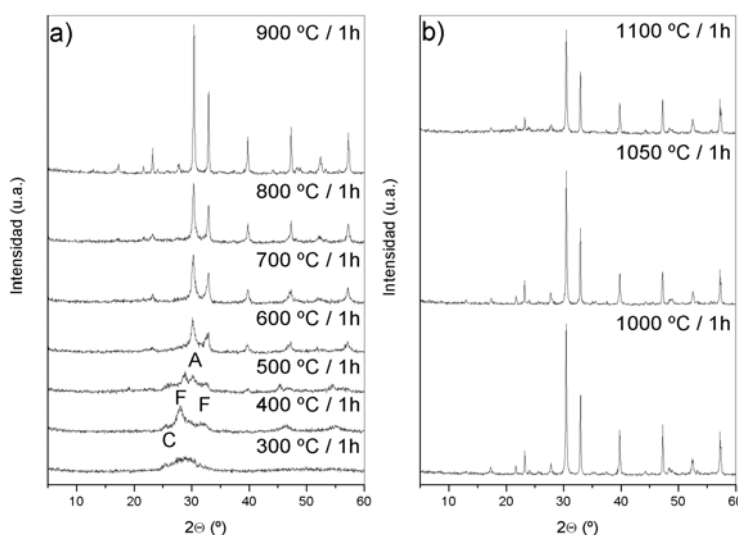


Figura 7.6. Diagramas de DRX del precursor activado y calentado a varias temperaturas hasta a) obtener la fase pura y b) averiguar cuando se produce la máxima cristalinidad, para la síntesis de $\text{Bi}_3\text{LaSrTi}_4\text{O}_{15}$. (C = SrCO_3 , F = Fase tipo fluorita, A = Fase tipo Aurivillius).

En el caso de la composición para $x = 1.5$, el diagrama de DRX tras el calentamiento a 500 °C muestra la coexistencia de las fase tipo fluorita y Aurivillius. Los picos correspondientes a la fase Aurivillius aumentan en intensidad con la temperatura, mientras que los correspondientes a la fluorita disminuyen (Figura 7.7a). La fase $\text{Bi}_{2.5}\text{La}_{1.5}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ se aísla pura tras el tratamiento a 1000 °C; a 1050 °C incrementa su cristalinidad y a 1100 °C comienza su descomposición (Figura 7.7b).

Los tratamientos térmicos no acumulativos, en horno, se realizan sobre todos los precursores obtenidos. La temperatura mínima a la que se obtienen las fases tipo Aurivillius como fases únicas, así como la temperatura a la que éstas presentan la máxima cristalinidad, se muestran en la Tabla 7.2.

En el caso de la composición con $x = 1.7$, la fase Aurivillius dopada no se obtiene pura. En todos los difractogramas en los que el precursor se calienta a altas temperaturas (por encima de 900 °C) se distingue un pico hacia 32.4 °2 θ que corresponde a la fase secundaria SrTiO₃ (ficha ICDD 35-0734) (Figura 7.8). Se observa que la temperatura mínima de formación de la fase dopada pura aumenta con el contenido de La(III) y la temperatura a la que se alcanza su máxima cristalinidad disminuye.

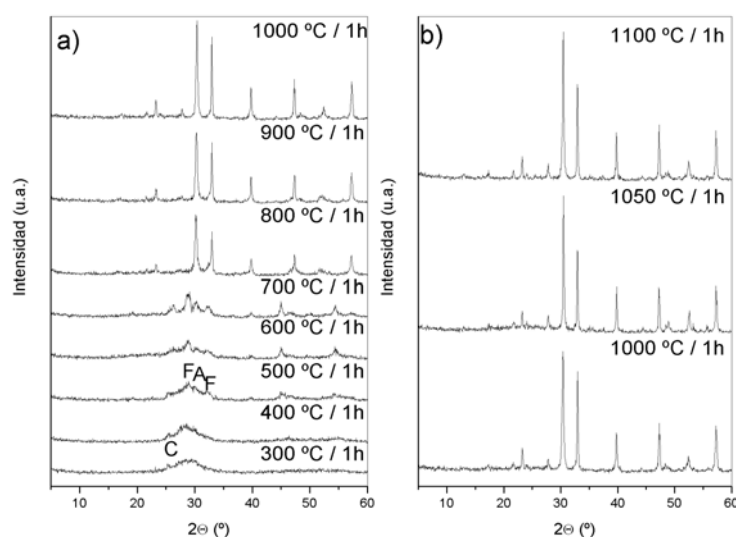


Figura 7.7. Diagramas de DRX del precursor activado y calentado a varias temperaturas hasta a) obtener la fase pura y b) averiguar cuando se produce la máxima cristalinidad, para la síntesis de Bi_{2.5}La_{1.5}SrTi₄O₁₅. (C = SrCO₃, F = Fase tipo fluorita, A = Fase tipo Aurivillius).

Tabla 7.2. Resultados del estudio de los precursores activados de la solución sólida Bi_{4-x}La_xSrTi₄O₁₅ ($0.1 \leq x \leq 1.6$) tratados a diferentes temperaturas. Temperatura mínima a la que la fase Aurivillius dopada es pura (tratamiento de 1h) y tratamiento empleado para obtener la fase dopada con mayor cristalinidad (12h).

| x | T ^a mínima fase pura (°C) | T ^a máxima cristalinidad (°C) |
|-----|--------------------------------------|--|
| 0.1 | 700 | 1050 |
| 0.2 | 800 | 1050 |
| 0.3 | 800 | 1050 |
| 0.5 | 800 | 1050 |
| 0.8 | 800 | 1050 |
| 1.0 | 900 | 1050 |
| 1.2 | 900 | 1050 |
| 1.4 | 1000 | 1050 |
| 1.5 | 1000 | 1050 |
| 1.6 | 1000 | 1000 |

7.3.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red

Los difractogramas de las fases únicas de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, con $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.5$ y 1.6 y de la composición con $x = 1.7$ se muestran en la Figura 7.8. Las fases se obtienen tras someter el precursor al tratamiento óptimo para alcanzar la máxima cristalinidad (Tabla 7.2). Los difractogramas de la solución sólida para las composiciones con $0 \leq x \leq 1.6$ únicamente presentan las líneas de difracción correspondientes a la fase tipo Aurivillius buscada. Sin embargo, en la composición con $x = 1.7$ se distingue como fase secundaria SrTiO_3 . El pico principal de la fase SrTiO_3 se sitúa a $32.4^\circ 2\theta$, señalado con un asterisco en la Figura 7.8.

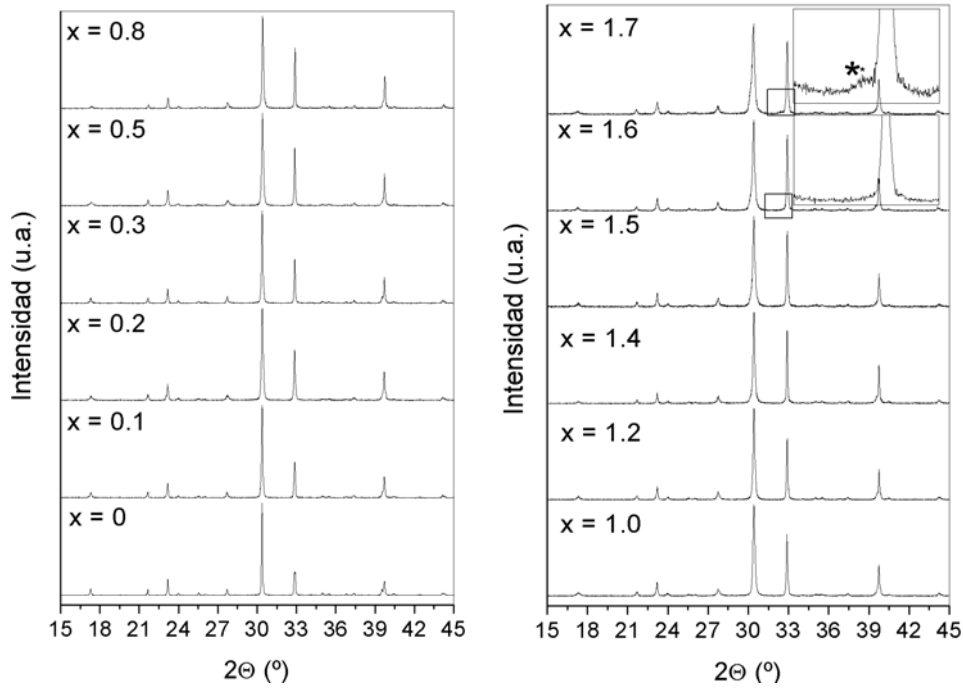


Figura 7.8. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 1.7$, entre 15 y $45^\circ 2\theta$. (* = SrTiO_3).

En la Figura 7.9 se muestran los difractogramas ampliados de la solución sólida desde 21 a $25^\circ 2\theta$. El ruido de fondo observado en los difractogramas de las composiciones $1.5 \leq x \leq 1.7$ es superior al de x pequeños, ya que al incorporarse grandes cantidades de La(III) en la red, la estructura es menos cristalina y surgen más tensiones internas. Los distintos difractogramas muestran los picos correspondientes a los planos (0010) , (111) y (113) . El pico 0010 presenta un ligero desplazamiento a ángulos mayores cuando x supera el valor de 0.3 y en los asociados a los planos (111) y (113) se produce el mismo efecto aunque es menos pronunciado. Según estos

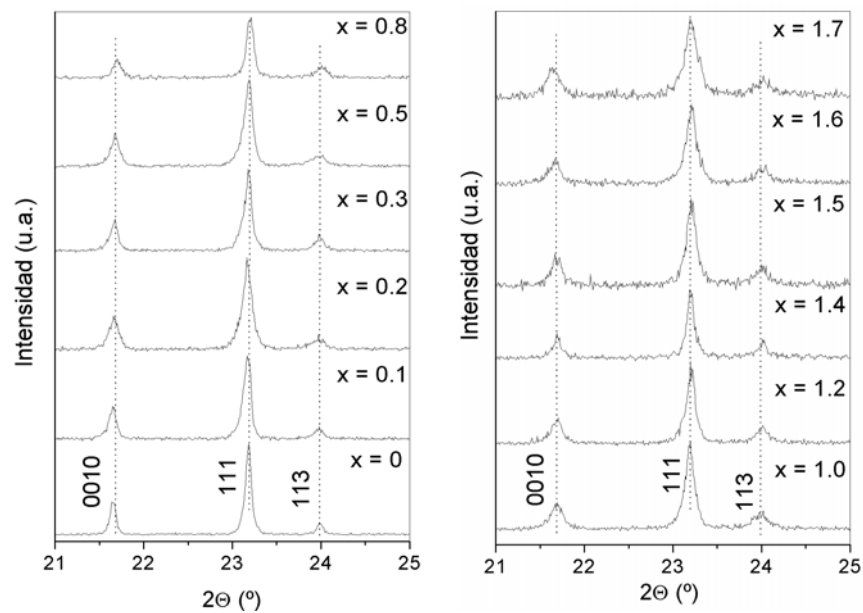


Figura 7.9. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 1.7$, entre 21 y 25 $^{\circ}2\theta$.

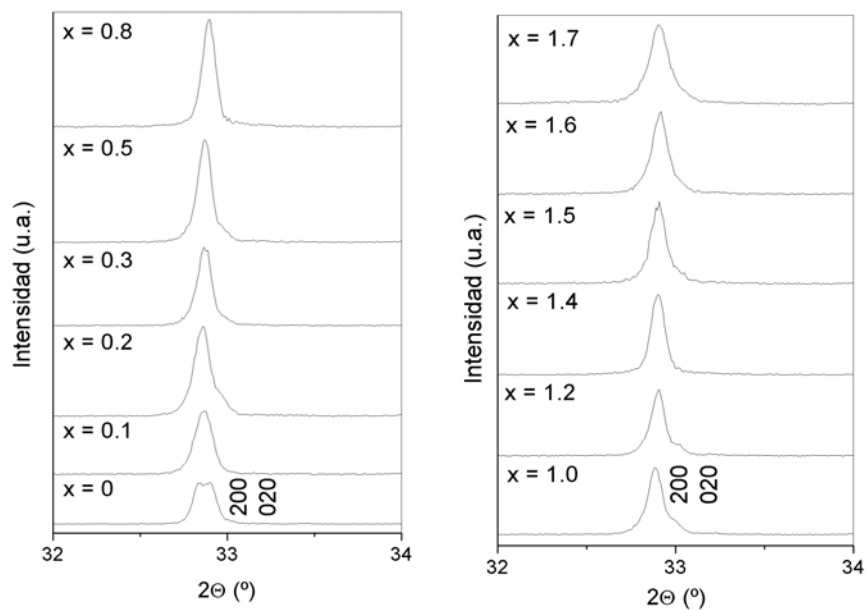


Figura 7.10. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 1.7$, entre 32 y 34 $^{\circ}2\theta$.

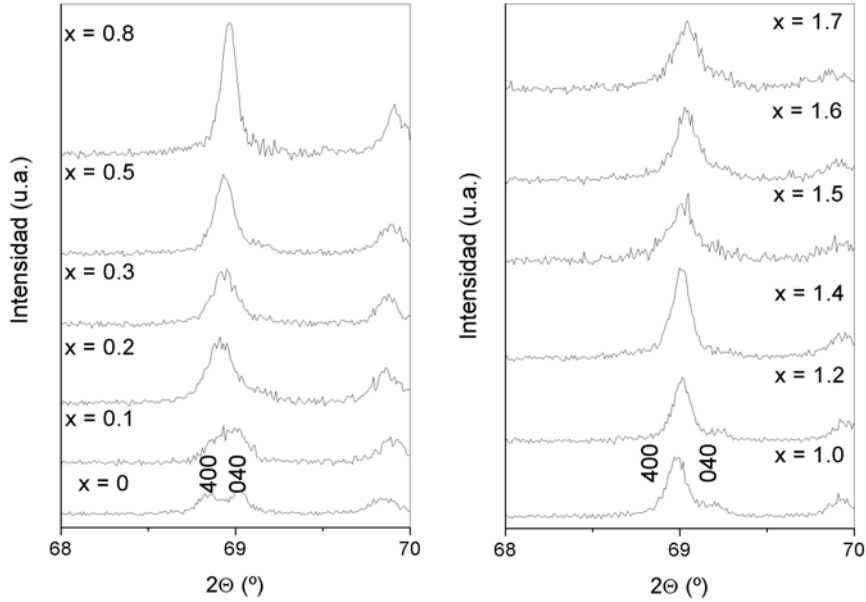


Figura 7.11. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 1.7$, entre 68 y $70^\circ 2\theta$.

datos, el eje c sufre una evolución, más acusada en las composiciones con valores de x superiores a 0.3 .

La repercusión que ejerce la incorporación de La(III) sobre los ejes a y b se estudia a través de las familias de planos del tipo $(h00)$ y $(0k0)$. En la Figura 7.10 se muestra la región de los difractogramas donde aparecen los picos asociados a los índices de Miller 200 y 020 . En la composición con $x = 0$ los dos picos se distinguen y ambos tienden a converger al aumentar el valor de x , llegando a aparecer como una única línea. Igual resultado se obtiene al estudiar los picos correspondientes a 400 y 040 (Figura 7.11); por tanto, los parámetros a y b tienden a igualarse, disminuyendo el grado de ortorrombicidad.

Los diagramas de DRX a partir de los cuales se obtienen los parámetros reticulares, corresponden a aquellas fases cuyos precursores amorfos son sometidos al tratamiento térmico a través del cual se consigue la fase más cristalina (Tabla 7.2).

Los parámetros reticulares de la fase sin dopar $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ y las dopadas $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, con $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.5$ y 1.6 , así como los de la composición nominal $\text{Bi}_{2.3}\text{La}_{1.7}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, se comparan para conocer la repercusión de la introducción del La(III) en la red (Figura 7.12 y Tabla 7.3). Los parámetros a y b se igualan progresivamente hasta que son indistinguibles. Desde $x = 0.2$ ambos parámetros disminuyen

hasta que x alcanza el valor de 1.2, a partir del cual tiende a mantenerse, siempre dentro del error de la medida. El parámetro c es el que mayores cambios experimenta, cuando $x = 0.1$

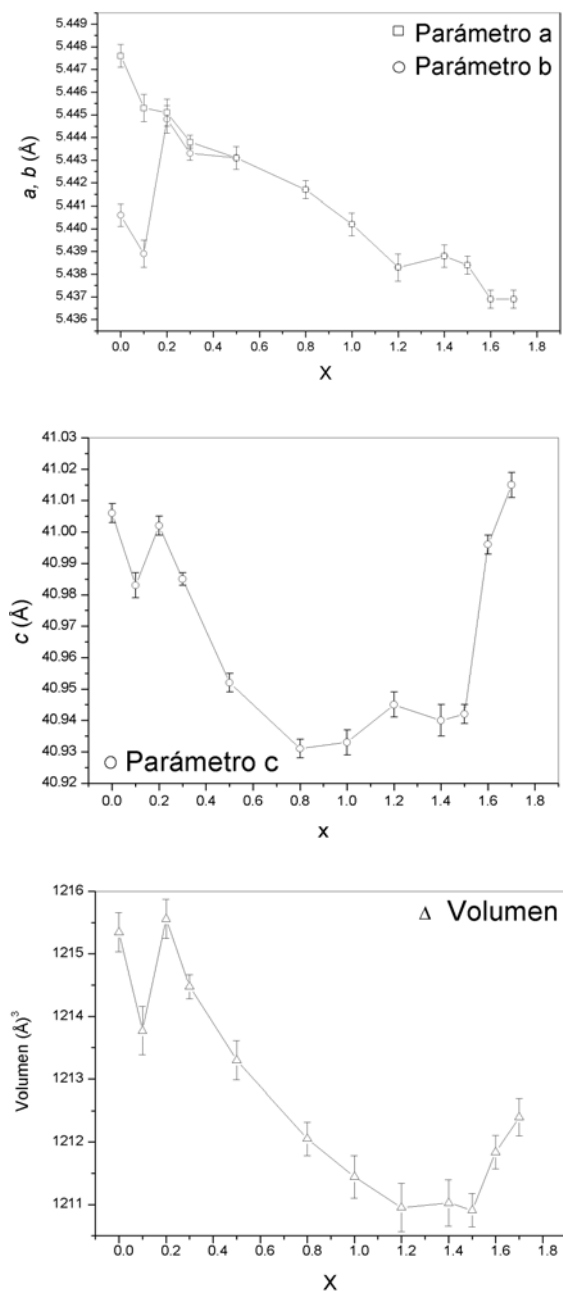


Figura 7.12. Parámetros reticulares a , b y c y el volumen de la celdilla unidad de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.5, 1.6$ y 1.7 .

disminuye bruscamente y vuelve a aumentar en $x = 0.2$; a partir de ese valor de x , disminuye progresivamente hasta la composición con $x = 1.6$, donde el parámetro c crece bruscamente, al igual que en $x = 1.7$. El volumen evoluciona de forma similar al parámetro c .

Tabla 7.3. Parámetros reticulares de las fases únicas de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.5$ y 1.6 .

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | volumen (Å ³) |
|-----|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 0 | 5.4476(5) | 5.4406(5) | 41.006(3) | 1215.3(3) |
| 0.1 | 5.4453(6) | 5.4389(6) | 40.983(4) | 1213.7(4) |
| 0.2 | 5.4451(6) | 5.4448(6) | 41.002(3) | 1215.6(3) |
| 0.3 | 5.4438(3) | 5.4433(3) | 40.980(2) | 1214.3(2) |
| 0.5 | 5.4431(5) | 5.4431(5) | 40.952(3) | 1213.3(3) |
| 0.8 | 5.4417(4) | 5.4417(4) | 40.931(3) | 1212.1(3) |
| 1.0 | 5.4402(5) | 5.4402(5) | 40.933(4) | 1211.4(3) |
| 1.2 | 5.4383(6) | 5.4383(6) | 40.945(4) | 1210.9(4) |
| 1.4 | 5.4388(6) | 5.4388(6) | 40.940(5) | 1211.0(4) |
| 1.5 | 5.4384(4) | 5.4384(4) | 40.942(5) | 1210.9(3) |
| 1.6 | 5.4369(4) | 5.4369(4) | 40.996(3) | 1211.8(3) |

Como se ha indicado anteriormente, el criterio seguido en este trabajo para considerar que una fase es pura implica que los parámetros evolucionen con respecto al elemento anterior de la solución sólida, y que no haya fases secundarias. La evolución de los parámetros reticulares a , b y c en la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ no cesa en todo el rango de composiciones ensayado, por lo que el límite de dopado viene definido por la aparición de fases secundarias. Así, en la composición con $x = 1.7$, los difractogramas muestran, además de la fase tipo Aurivillius, trazas de SrTiO_3 . Por lo tanto, el límite de dopado, es decir, el valor de La(III) máximo admitido por la estructura, en la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, es $x < 1.7$. El valor de x incorporado en la estructura es superior al encontrado en la literatura, pues las fases por encima de $x = 1.2$ no han sido descritas hasta el momento.

Tabla 7.4. Valores de las densidades de las fases tipo Aurivillius que componen la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

| x | Densidad (g·cm ⁻³) |
|-----|--------------------------------|
| 0 | 7.279(8) |
| 0.1 | 7.07(2) |
| 0.2 | 7.03(2) |
| 0.3 | 7.02(1) |
| 0.5 | 6.94(2) |
| 0.8 | 6.69(1) |
| 1.0 | 6.63(1) |
| 1.2 | 6.57(4) |
| 1.4 | 6.35(3) |
| 1.5 | 6.29(2) |
| 1.6 | 6.27(1) |

Finalmente, los resultados de las medidas de densidad de las fases, determinadas mediante el método de desplazamiento de He, se resumen en la Tabla 7.4. La densidad de las fases disminuye al aumentar el valor de x , debido al carácter más ligero del La frente al Bi.

7.3.3. Espectroscopía Raman

Mediante el estudio de los parámetros reticulares se puede observar tres comportamientos, en función de la cantidad de La(III) incorporada en la estructura. Atendiendo al parámetro c , donde los cambios son más notables, se distinguen las composiciones con: valores de x bajos ($x \leq 0.2$); aquellas donde $0.3 \leq x \leq 1.5$; y finalmente cuando $x \geq 1.6$. Parece razonable deducir que estas irregularidades se deben a las distorsiones provocadas por la incorporación del La(III) en la red, lo cual tiene relación con la posición que ocupa el dopante en la estructura al sustituir al Bi(III), el cual se encuentra en los dos bloques de la estructura Aurivillius. Sin embargo, mediante la DRX no es posible conocer la posición que ocupa el La(III) sin un análisis estructural en profundidad, y es necesario recurrir al empleo de otra técnica. La espectroscopía Raman es una técnica que ya ha sido empleada para estudiar la incorporación de diferentes cationes en las fases tipo Aurivillius^{193,206}.

La información se obtiene de la comparación de los espectros Raman de las fases dopadas entre sí y con la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ (Figura 7.13).

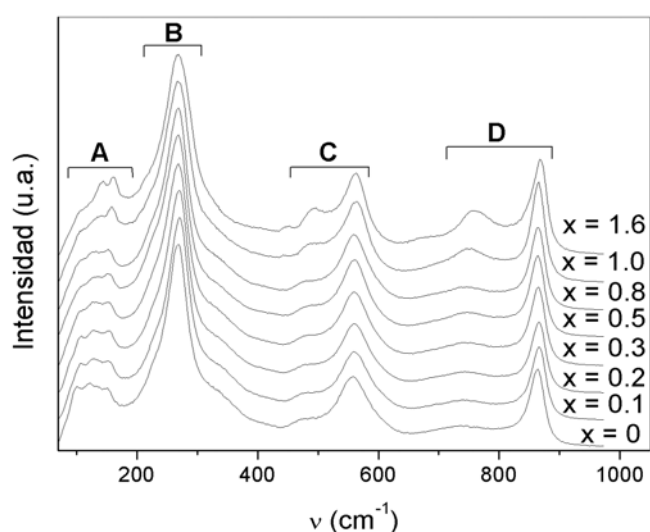


Figura 7.13. Espectros Raman de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.5$ y 1.6 .

Los espectros Raman obtenidos presentan las bandas características de fases tipo Aurivillius, sin mostrar bandas correspondientes a ninguna otra fase, corroborándose que no hay fases secundarias. Los espectros recogen las vibraciones desde ≈ 70 a 1000 cm^{-1} , ya que el filtro Rayleigh del equipo para separar la señal Raman de la línea del bloquea el espectro hasta 70 cm^{-1} . Por debajo de los 70 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a vibraciones originadas por los enlaces en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$ y, por lo tanto, el estudio se llevará a cabo en función de la presencia o ausencia de desplazamientos de las bandas asociadas a la capa pseudo-perovskita, principalmente en las vibraciones asociadas a la posición A. En los espectros se diferencian 4 zonas que están marcadas en la Figura 7.13, todas ellas corresponden a vibraciones relacionadas con la capa pseudo-perovskita. La zona **A**, la más interesante para el presente estudio, aporta información sobre los enlaces A-O de la capa pseudo-perovskita; la zona **B** lo hace acerca de la flexión del enlace O-Ti-O de los octaedros TiO_6 ; la zona **C** de las vibraciones de los enlaces Ti-O de los octaedros TiO_6 situados en los extremos de la capa pseudo-perovskita, es decir, próximos a la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$; y la zona **D** corresponde a las tensiones simétricas de los enlaces Ti-O del octaedro TiO_6 .

En la zona **A** (Figura 7.14a), la banda señalada (*) se desplaza, si se compara el espectro de la fase sin dopar con el de $x = 0.1$, manteniéndose para $x = 0.2$. Entre $x = 0.3$ y 0.5 la intensidad de la banda disminuye y se desplaza progresivamente a frecuencias mayores. La zona **B** muestra un ligero desplazamiento de la posición de la banda principal a frecuencias mayores cuando $x = 0.1$ y 0.2 , respecto a $x = 0$, y además la banda es más simétrica cuando x aumenta (Figura 7.14b). La banda más intensa que muestra el espectro en la zona **C** se desplaza gradualmente hacia frecuencias mayores (Figura 7.14c); el mismo efecto que presenta la banda principal de la zona **D** (Figura 7.14d).

La zona **A**, como ya se comentó, es la que más información proporciona, ya que es la única que refleja directamente el comportamiento de los cationes en posición A de la capa pseudo-perovskita. El desplazamiento que sufre la banda señalada (*) cuando $x = 0.1$, frente a $x = 0$, indica que en esta composición el La(III) sustituye al Bi(III) de la capa pseudo-perovskita y el desplazamiento se produce hacia frecuencias mayores porque el catión La(III) es más ligero que el Bi(III). La ausencia de desplazamiento de la banda en la composición con $x = 0.2$, respecto a $x = 0.1$, parece indicar que los cationes La(III) no continúan incorporándose en dicha posición A. En la composición con $x = 0.3$ la intensidad de la banda señalada se reduce, lo que implica variaciones en la capa pseudo-perovskita. Cuando $x = 0.5$, esta banda, además de reducir su intensidad, se desplaza, y es a $x = 1.6$ cuando parece observarse el máximo

desplazamiento. Todos los desplazamientos observados para composiciones con $x > 0.3$ son difíciles de cuantificar dada la disminución su intensidad.

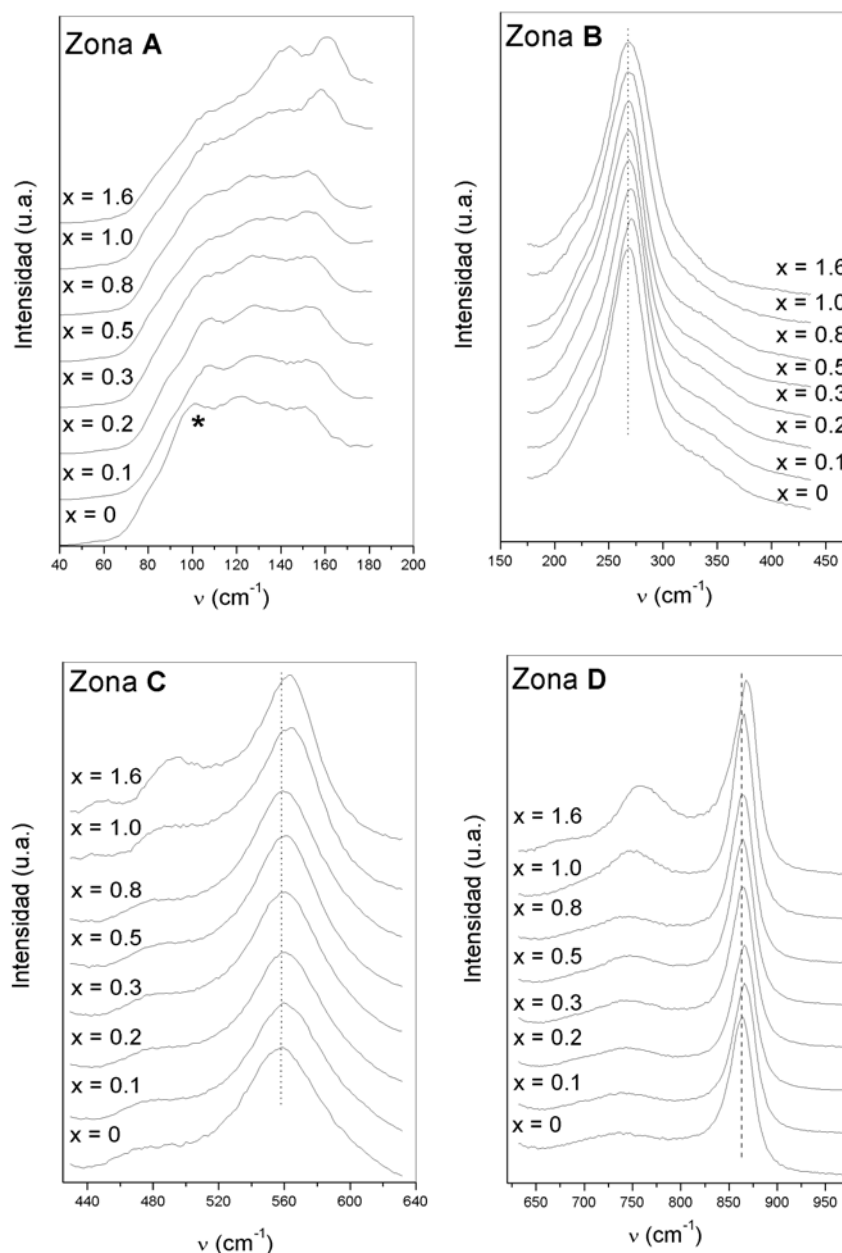


Figura 7.14. Espectros Raman separados según las zonas **A**, **B**, **C** y **D**, de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, con $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.5$ y 1.6 .

En la zona **B** lo más destacable es el aumento de simetría de la banda principal, al aumentar x , lo cual se relaciona con la disminución del grado de ortorrombicidad que sufre la solución sólida a mayores valores de x . En las zonas **C** y **D** cabe comentar que las posiciones de

las bandas se desplazan a frecuencias ligeramente mayores, para valores de x pequeños, al igual que el desplazamiento descrito en la zona **A**. Esta tendencia es más significativa a valores de x altos.

Los cationes Bi(III) y el La(III) presentan radios iónicos muy parecidos, aunque en función de la contribución del par de electrones libre del bismuto, presentan una actividad estereoquímica diferente¹⁸⁶. Si el catión Bi se sitúa en una posición con alta simetría, ocupa un volumen inferior al del lantano, sin embargo, cuando la posición del Bi(III) permite que el par de electrones tenga una mayor estereoactividad, es decir, en un entorno menos esférico, éste se expande, de tal manera que ambos cationes tienen aproximadamente el mismo tamaño. El trabajo de R. D. Shannon¹⁸⁶ muestra los radios iónicos de los cationes Bi(III) y La(III) en varios compuestos con entornos de coordinación químicos similares, destacando dos perovskitas tridimensionales donde los cationes ocupan la posición A, equivalente a la posición de la capa pseudo-perovskita del presente caso. Los resultados indican que en esas estructuras el par de electrones libre del Bi(III) presenta un carácter dominante, es decir, el La(III) no ocupa un espacio mayor que el Bi(III) . Los datos presentados en los espectros Raman y los parámetros reticulares obtenidos de los diagramas de DRX de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ son complementarios y juntos explican el comportamiento del La(III) en la estructura tipo Aurivillius. Para la composición con $x = 0.1$ los valores de los parámetros a , b y c disminuyen frente a la fase sin dopar y los espectros Raman indican que el La(III) se incorpora en la posición A, donde el La(III) no presenta un tamaño superior al Bi(III) . En la composición con $x = 0.2$, las posiciones de las bandas del espectro Raman en la zona **A** no evolucionan frente a $x = 0.1$, por lo que el La(III) no debe continuar incorporándose en la capa pseudo-perovskita. La posición del Bi(III) en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$ permite que su par de electrones contribuya enormemente, por lo que si el La(III) se sitúa en esta capa, el volumen debería de disminuir aún más y sin embargo, aumenta. Esta aparente contradicción se puede explicar desde un punto de vista estructural, teniendo en cuenta que la incorporación del La(III) en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$ crea mucha tensión en la red, dado que no contiene el par de electrones no compartidos, muy importante para su estabilidad. De esta manera, los bloques que componen la estructura se acoplan aumentando el volumen. A partir de esa composición ($x = 0.2$) los parámetros disminuyen gradualmente pareciendo indicar que el La(III) se incorpora, de nuevo, a la posición A. De la misma forma, los espectros Raman reflejan una disminución de la intensidad de las bandas en la zona **A** y se observa un desplazamiento gradual hacia frecuencias mayores. Cuando los cationes de La(III) alcanzan una proporción determinada, la posición A no puede admitir

más y éstos deberían situarse en la capa $[M^*_2O_2]$. Sin embargo, este hecho provoca la necesidad de un reajuste importante entre capas, provocando el aumento brusco del parámetro c ($x = 1.6$). El límite de la solución sólida $Bi_{4-x}La_xSrTi_4O_{15}$ ($x < 1.7$) tiene su origen en la imposibilidad de admitir más catión La(III) en ambas capas, $[M^*_2O_2]$ y pseudo-perovskita, con el consiguiente reajuste entre ellas, lo cual provoca la destrucción de la estructura.

En resumen, los valores de x bajos son claves en el estudio de la posición a la que se incorporan los cationes de la tierra rara. El catión La(III) se incorpora en la posición A de la capa pseudo-perovskita hasta valores de $x = 0.1$, cuando x aumenta hasta 0.2, parte de los cationes La(III) se incorporan en la capa $[M^*_2O_2]$ y la posición A vuelve a ser ocupada por más cationes La(III) cuando x alcanza valores iguales o superiores a 0.3. Las posiciones A parecen estar completas cuando $x = 1.6$, y el La(III) tiende a volver a sustituir al Bi(III) del bloque $[M^*_2O_2]$. La incorporación del La(III) en la red requiere un ajuste entre capas constante, hasta que la capa $[M^*_2O_2]$ ya no admite más cationes sin destruirse la estructura, es decir, hasta valores de x menores y próximos a 1.7. Los resultados expuestos son consistentes con los encontrados en la literatura^{53,206}.

7.4. $Bi_{4-x}Pr_xSrTi_4O_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$)

La solución sólida cuyo estudio se describe en este apartado es $Bi_{4-x}Pr_xSrTi_4O_{15}$, donde $x = 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ y 1.2 .

7.4.1. Activación mecanoquímica

Según el protocolo estipulado, el tratamiento mecánico se lleva a cabo durante 12 horas en un mortero planetario. En la síntesis de la solución sólida $Bi_{4-x}Pr_xSrTi_4O_{15}$, en primer lugar se prepara el precursor para la composición con $x = 1.2$ que tras el tiempo de molienda definido muestra restos identificables del reactivo inicial Pr_6O_{11} . Puesto que se pretende obtener precursores amorfos a la DRX, con el fin de conocer el tiempo necesario para conseguirlos, se prolonga la molienda hasta 72 horas. En la Figura 7.15 se recogen los difractogramas correspondientes a la evolución de los reactivos iniciales durante la molienda. El precursor activado que se obtiene tras 72 horas aún presenta trazas de Pr_6O_{11} . En estas condiciones de molienda, el óxido de praseodimio es difícil de amorfizar, con lo que para evitar la posible contaminación de impurezas provenientes del mortero y hacer un estudio sistemático, el resto de los precursores activados se obtienen tras únicamente 12 horas de molienda.

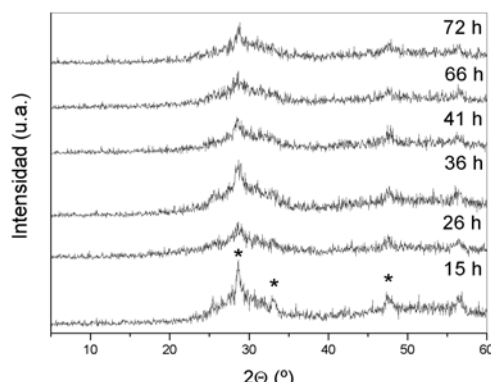


Figura 7.15. Diagramas de DRX de la evolución de los productos obtenidos, a partir de los reactivos iniciales $(1.4)\text{Bi}_2\text{O}_3 + (0.2)\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{SrCO}_3 + 4\text{TiO}_2$ durante el tratamiento mecánico en el mortero vibratorio, para la síntesis de la fase $\text{Bi}_{2.8}\text{Pr}_{1.2}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. (* = Pr_6O_{11}).

En la Figura 7.16 se muestran los análisis térmicos de alguno de los precursores activados. La curva de ATD del precursor de composición $x = 0.2$ muestra dos picos exotérmicos seguidos de uno endotérmico (Figura 7.16a); en el caso de los precursores con $x = 0.5, 0.8$ y 1.0 (este último no mostrado en la Figura) únicamente aparecen los dos picos exotérmicos (Figura 7.16b-c); y para la fase con $x = 1.2$ tan sólo se registra un pico exotérmico (Figura 7.16d). Las curvas presentadas se asemejan a las que mostraban los precursores dopados con La(III) y sus comportamientos térmicos se explican de forma análoga a los anteriores.

En el caso de las composiciones con valores de $x \leq 1.0$, se deduce que el primer pico que presenta la curva del ATD corresponde a la formación de una fase tipo fluorita, de composición indeterminada Bi-Pr-Sr-Ti-O ; mientras que el segundo está asociado con la formación de la fase tipo Aurivillius. Los picos exotérmicos aparecen a mayores temperaturas al aumentar el contenido de Pr(III) en la muestra, es decir, la formación de ambas fases requiere temperaturas tanto más elevadas cuanto mayores son los valores de x . La curva de TG de todos los precursores muestra una primera pérdida de masa suave que corresponde a la eliminación de H_2O , adsorbida durante el tratamiento mecánico, y una segunda, entre 430 y 700 °C, que corresponde a la eliminación del CO_2 (≈ 3.5 %), tal y como sucedía en los precursores analizados por TG y con un espectrómetro de masas acoplado (Capítulo 3). En el caso del precursor con composición $x = 0.2$, la pérdida de CO_2 se corresponde con el pico endotérmico detectado en la curva del ATD. En el resto de las composiciones no se observa este pico endotérmico, al enmascarse con el exotérmico que define la formación de la fase Aurivillius.

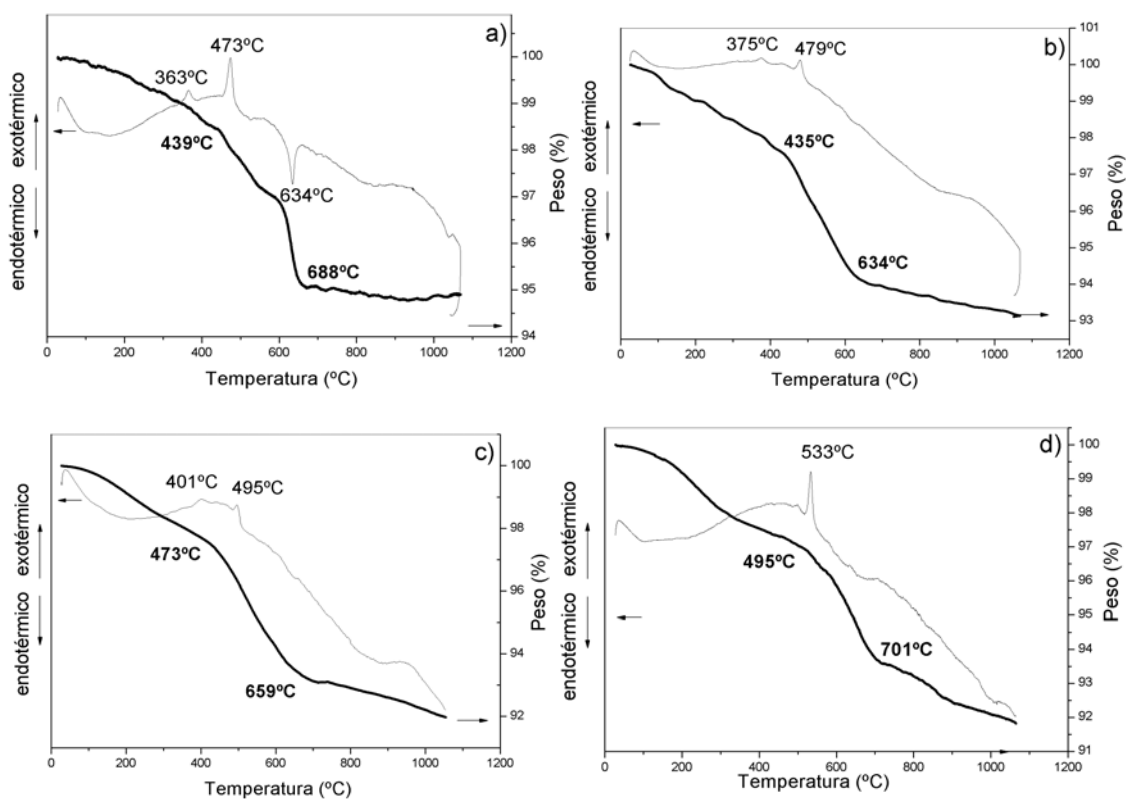


Figura 7.16. Curvas de los análisis térmicos, TG y ATD, de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.2$, b) $x = 0.5$, c) $x = 0.8$, d) $x = 1.2$.

En el caso de los precursores de $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ explicados hasta ahora, los comportamientos térmicos se asemejan a los que mostraba la solución sólida con La(III), sin embargo, no ocurre lo mismo en el caso del precursor preparado para conseguir la fase con $x = 1.2$ (Figura 7.16d). Así, la curva del ATD tan sólo muestra un pico exotérmico (533 °C), no muy pronunciado y a temperaturas relativamente bajas. El aspecto es diferente al pico de la gráfica de ATD del precursor preparado con La(III) para una composición de valor $x = 1.5$, recogido en el apartado anterior (Figura 7.2f), donde el pico a 798 °C es mucho más intenso. Es necesario recordar que el precursor de composición $x = 1.2$ es el único que ha sido activado durante 72 horas, por lo que la diferencia con el resto de las composiciones con Pr(III) se puede explicar a partir de los estudios realizados en el Capítulo 3, apartado 3.3.2.2, en los que se analiza la influencia del tiempo de molienda. Siguiendo el razonamiento allí descrito, el pico a 533 °C corresponderá a la formación de la fase tipo Aurivillius, sin que en su camino de reacción atraviese la formación de una fase fluorita intermedia.

Los precursores activados se someten a distintos tratamientos térmicos no acumulativos, para saber si es posible obtener las distintas fases Aurivillius puras, y si se forman, conocer el tratamiento térmico que permite obtener la fase con mayor cristalinidad. En este último aspecto, para las composiciones con $x = 0.2, 0.5, 0.8$ y 1.0 el tratamiento térmico óptimo es 1050°C , durante 12 horas. En el caso de la composición con $x = 1.2$, el difractograma correspondiente al tratamiento a 900°C (12 h) indica que la fase se puede aislar. A 1000°C se detecta la presencia de trazas de SrTiO_3 . Los tratamientos tras los cuales se obtienen las fases más cristalinas se recogen en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Resultados del estudio de los precursores activados de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$) tratados a diferentes temperaturas. Tratamiento empleado para obtener la fase dopada con mayor cristalinidad (12h).

| x | T ^a máxima cristalinidad (°C) |
|-----|--|
| 0.2 | 1050 |
| 0.5 | 1050 |
| 0.8 | 1050 |
| 1.0 | 1050 |
| 1.2 | 900 |

7.4.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red

Los difractogramas que se muestran en la Figura 7.17 corresponden a las muestras de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ y 1.2) con mayor cristalinidad. La fase con $x = 1.2$ es difícil de aislar y sólo se consigue a 900°C y puesto que por encima de esta temperatura, en los difractogramas se distingue un pico a $32.4^\circ 2\theta$, asignado a la fase secundaria SrTiO_3 , parece razonable pensar que no se van a incorporar más cationes Pr(III) en la estructura a partir de esta composición. En la Figura 7.18 se amplían algunas zonas para observar los cambios de los picos seleccionados como consecuencia de la incorporación del Pr(III) en la red. Las gráficas muestran un desplazamiento hacia ángulos mayores del pico asociado al plano (0010), así como a los (111) y (113) (Figura 7.18a), es decir, el eje c disminuye al aumentar el valor de x . Las familias de planos relacionadas exclusivamente con los parámetros a y b , que corresponden con los índices de Miller $h00$ y $0k0$, se muestran en la Figura 7.18b-c. Los picos tienden a converger a mayores valores de x hasta que son indistinguibles, disminuyendo por tanto el grado de ortorrombicidad.

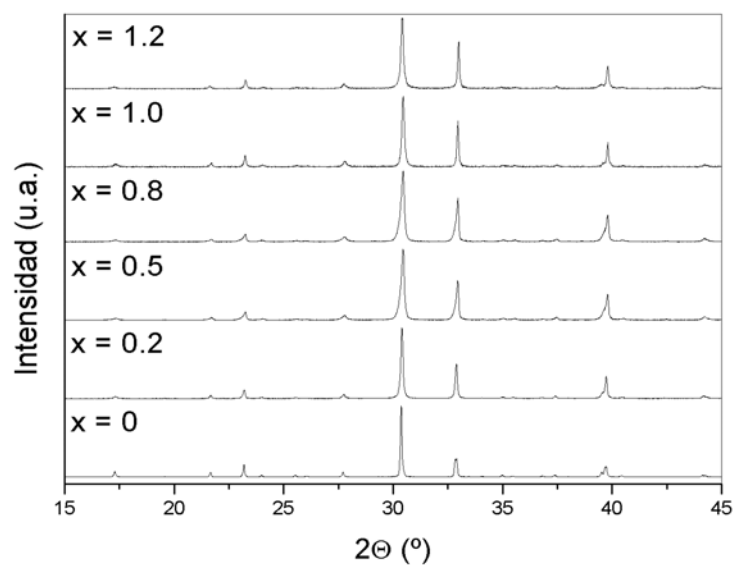


Figura 7.17. Diagramas de DRX de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 1.2$, entre 15 y 45 $^\circ 2\Theta$. (* = SrTiO_3).

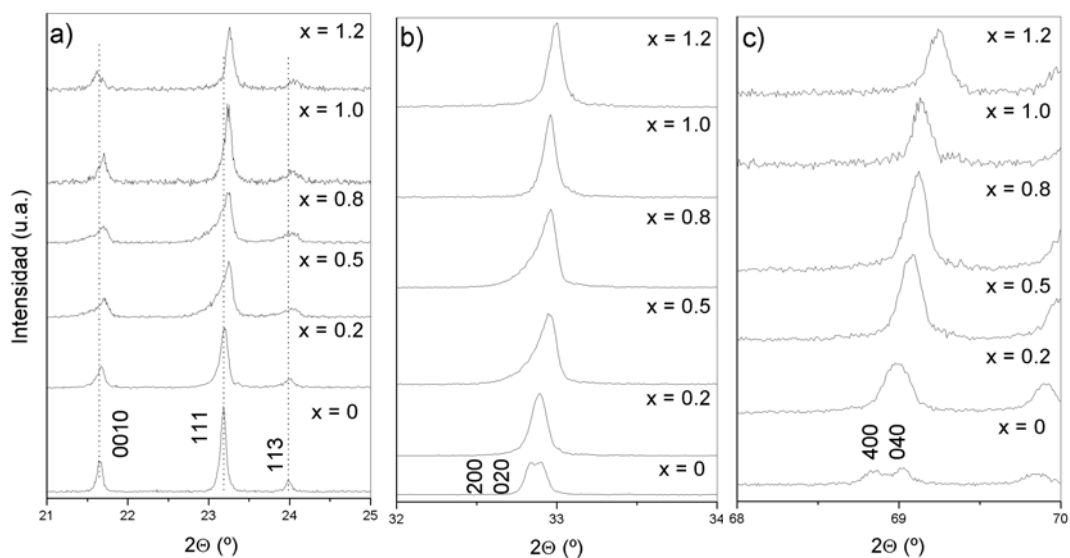


Figura 7.18. Diagramas de DRX de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 1.2$, entre a) 21 y 25 $^\circ 2\Theta$, b) 32 y 34 $^\circ 2\Theta$ y c) 68 y 70 $^\circ 2\Theta$.

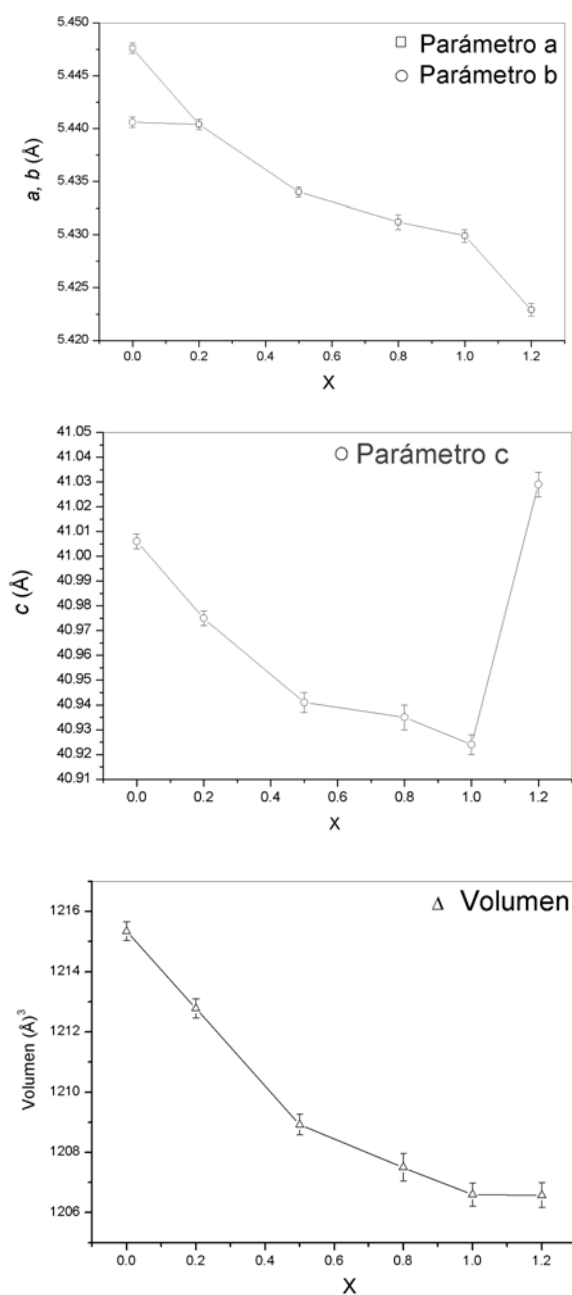


Figura 7.19. Parámetros reticulares a , b y c y el volumen de celda unidad de $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, para valores de $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ y 1.2 .

Los parámetros reticulares se obtienen a partir de las posiciones de los picos de los difractogramas que se muestran en la Figura 7.17 y su evolución con el valor de x se recoge en la Figura 7.19 y Tabla 7.6.

Lógicamente, los datos están en concordancia con lo observado en los difractogramas. Así, tanto el parámetro a como el b son indistinguibles desde $x = 0.2$ y va disminuyendo su valor progresivamente. El parámetro c se reduce, aunque entre $x = 1.0$ y 1.2 aumenta considerablemente. En cuanto al volumen de red, primero disminuye para, al final de la solución sólida, estabilizar su valor. Al igual que en la solución sólida con La(III), los parámetros evolucionan a lo largo de todas las composiciones y el valor máximo de x que admite la estructura se determina al aparecer una fase secundaria en los difractogramas. En el caso de la solución sólida con La(III), el aumento brusco del parámetro c coincidía con la aparición de la fase SrTiO_3 , es decir, el valor de x máximo aceptado por la estructura coincide con el aumento en c . En el presente caso del Pr(III), teniendo en cuenta que la fase con $x = 1.2$ se aísla a 900°C porque a temperaturas superiores aparece la fase secundaria y que el parámetro c de esa composición aumenta considerablemente, se puede afirmar que el límite de dopado se encuentre alrededor de ese valor, $x \approx 1.2$.

Tabla 7.6. Parámetros reticulares de las fases únicas de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, con $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ y 1.2 .

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | volumen (Å ³) |
|-----|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 0 | 5.4476(5) | 5.4406(5) | 41.006(3) | 1215.3(3) |
| 0.2 | 5.4404(5) | 5.4404(5) | 40.975(3) | 1212.8(3) |
| 0.5 | 5.4340(5) | 5.4340(5) | 40.941(4) | 1208.9(3) |
| 0.8 | 5.4312(7) | 5.4312(7) | 40.935(5) | 1207.5(5) |
| 1.0 | 5.4299(6) | 5.4299(6) | 40.924(4) | 1206.6(4) |
| 1.2 | 5.4229(6) | 5.4229(6) | 41.029(5) | 1206.6(4) |

Tabla 7.7. Valores de las densidades de las fases tipo Aurivillius que constituyen la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

| x | Densidad (g·cm ⁻³) |
|-----|--------------------------------|
| 0 | 7.279(8) |
| 0.2 | 7.06(4) |
| 0.5 | 7.21(3) |
| 0.8 | 6.80(2) |
| 1.0 | 6.78(6) |
| 1.2 | 6.69(3) |

Las densidades de las fases puras obtenidas, determinadas por el método de desplazamiento de He, se muestran en la Tabla 7.7. Al aumentar el valor de x disminuye el valor de la densidad, nuevamente, como consecuencia de la incorporación de los cationes Pr(III), más ligeros que los Bi(III).

7.4.3. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman presentan las bandas características de una fase tipo Aurivillius y, al igual que en el caso del La(III) , se distinguen cuatro zonas (**A**, **B**, **C** y **D**) que están señaladas en la Figura 7.20.

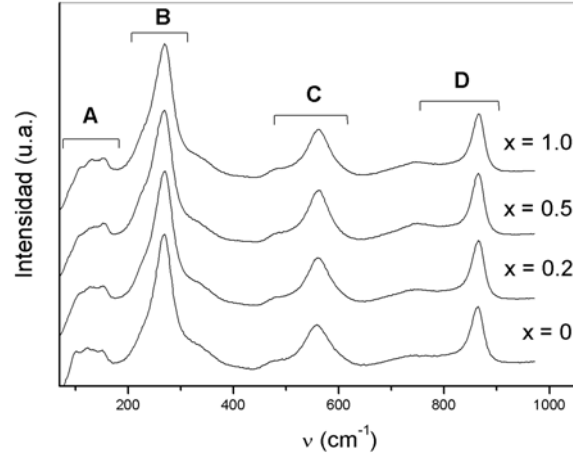


Figura 7.20. Espectros Raman de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.2, 0.5$, y 1.0 .

La zona **A** (Figura 7.21a) es la que más información aporta sobre la incorporación del catión Pr(III) en la red, ya que las bandas están asociadas a vibraciones del catión en la posición A de la capa pseudo-perovskita. La banda señalada se desplaza a mayores frecuencias, disminuyendo su intensidad desde la primera composición, $x = 0.2$. En el caso de las zonas **B**, **C** y **D** las bandas principales se desplazan progresivamente, también a mayores valores de frecuencia.

De manera equivalente al estudio realizado para el caso del dopado con La(III) , en la zona **A** de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ se observa que la banda señalada (*) en la composición $x = 0.2$, comparada con $x = 0$, reduce su intensidad al tiempo que se desplaza a mayores frecuencias. El desplazamiento de la banda implica que el catión se incorpora a la posición A de la capa pseudo-perovskita, y que la intensidad disminuya, significa que parte del Pr(III) se encuentra en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$. Sin embargo, los datos no explican cuál es el valor crítico de x (entre $x = 0$ y 0.2) donde el Pr(III) comienza a introducirse en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$.

Por otro lado, como se discutió en el apartado anterior, los parámetros reticulares tienden a disminuir cuando el La(III) se encuentra en la posición A de la capa pseudo-perovskita, antes y después de que parte de la tierra rara se haya incorporado a la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$. El tamaño del catión Pr(III) no es muy diferente al del La(III) y, mediante un razonamiento

análogo, se explica el comportamiento de los parámetros reticulares a lo largo de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. Así, desde $x = 0.2$ el Pr(III) se introduce en la posición A hasta $x = 1.2$, valor en el que el eje c aumenta enormemente, lo que significa que dicha sustitución se inicia nuevamente en la capa $[\text{M}^*{}_2\text{O}_2]$, originando una gran tensión en la red.

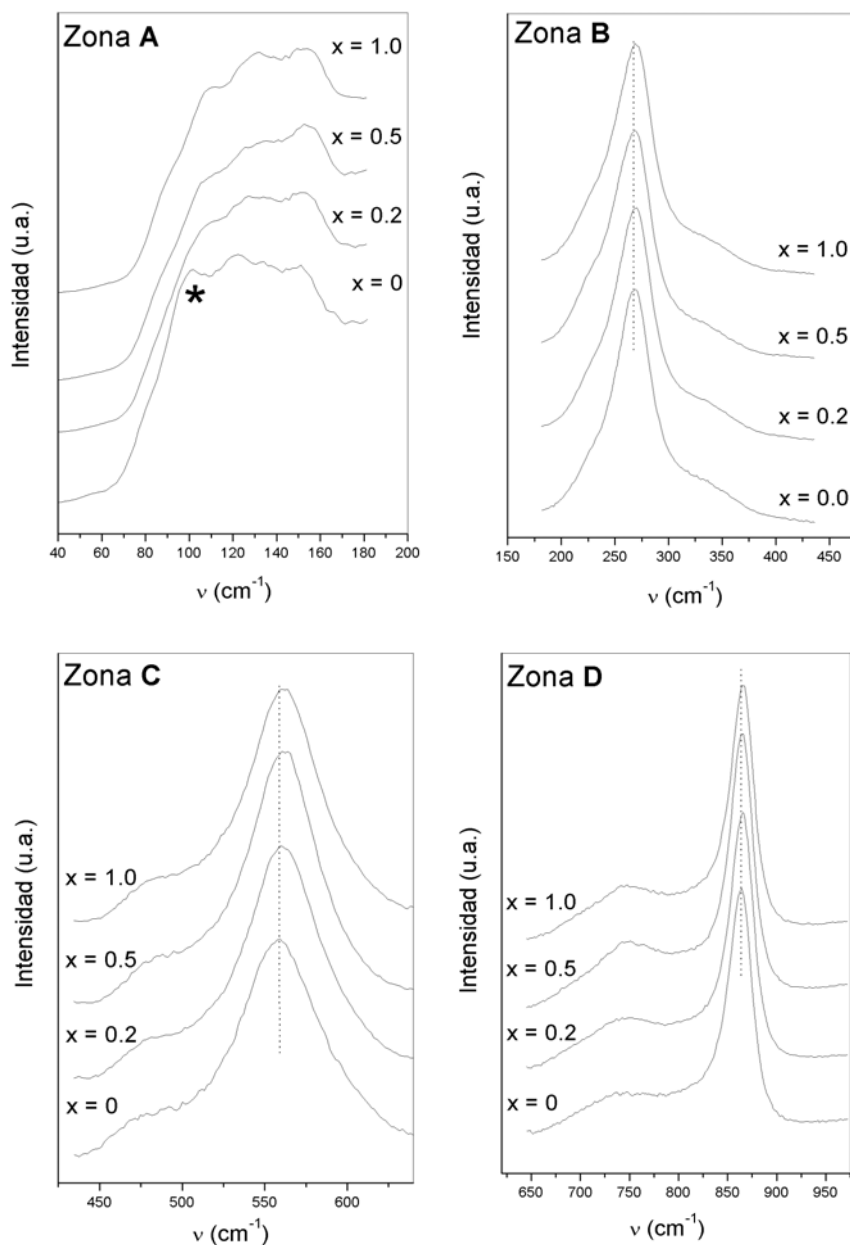


Figura 7.21. Espectros Raman separados por zonas: **A**, **B**, **C** y **D**, de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.2, 0.5$ y 1.0 .

7.8. $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.1$)

Las composiciones estudiadas de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ son $x = 0.2, 0.5, 0.9, 1.0$ y 1.1 . En la literatura se encuentran datos sobre la solución sólida hasta $x = 1$ ¹⁹⁹.

7.5.1. Activación mecanoquímica

Los reactivos iniciales se someten a un tratamiento mecánico de 12 horas en un mortero planetario. Los precursores activados obtenidos son amorfos a la DRX. En la Figura 7.22 se muestran los difractogramas de los precursores de las composiciones $x = 0.2$ y 1.0 .

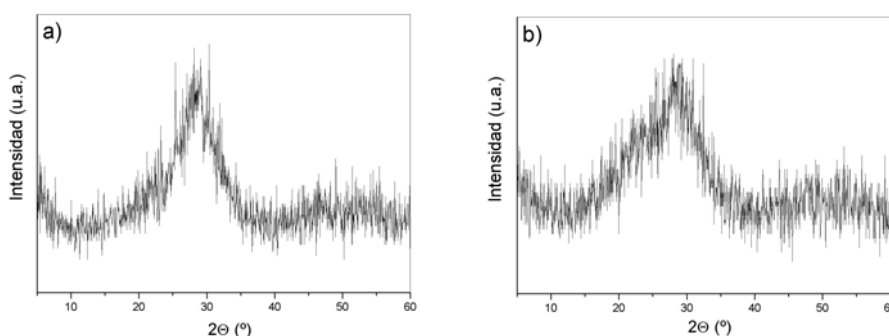


Figura 7.22. Diagramas de DRX de los precursores activados durante 12 horas en un mortero planetario, para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.2$ y b) $x = 1.0$.

Los análisis térmicos (Figura 7.23) permiten diferenciar dos grupos de precursores: las composiciones que presentan valores de $x \leq 0.9$, los cuales muestran dos picos exotérmicos y uno endotérmico y las de $x = 1.0$ y 1.1 que muestran únicamente dos picos exotérmicos, pero a temperaturas muy superiores. En todos ellos la curva del TG es similar, con una pérdida de masa principal y pronunciada que ronda $\approx 3.5 \%$ y que corresponde a la pérdida del CO_2 .

Las curvas de ATD obtenidas se pueden explicar atendiendo a los difractogramas registrados a temperaturas variables. En las composiciones con $x \leq 0.9$, el primer pico exotérmico corresponde a la formación de una fase tipo fluorita (Bi-Nd-Sr-Ti-O) y el segundo a la cristalización de la fase tipo Aurivillius (Figura 7.24). Los picos exotérmicos de las composiciones con $x = 1.0$ y 1.1 , como se ha dicho anteriormente, aparecen a temperaturas más elevadas. En los correspondientes difractogramas a temperaturas variables se distingue la fase tipo fluorita, pero a temperatura muy inferior a la del primer pico exotérmico, por lo que se deduce que el primer pico corresponde a la formación de una fase tipo Aurivillius y el segundo a la cristalización de la fase tipo Aurivillius final, con la incorporación de la tierra rara en la estructura.

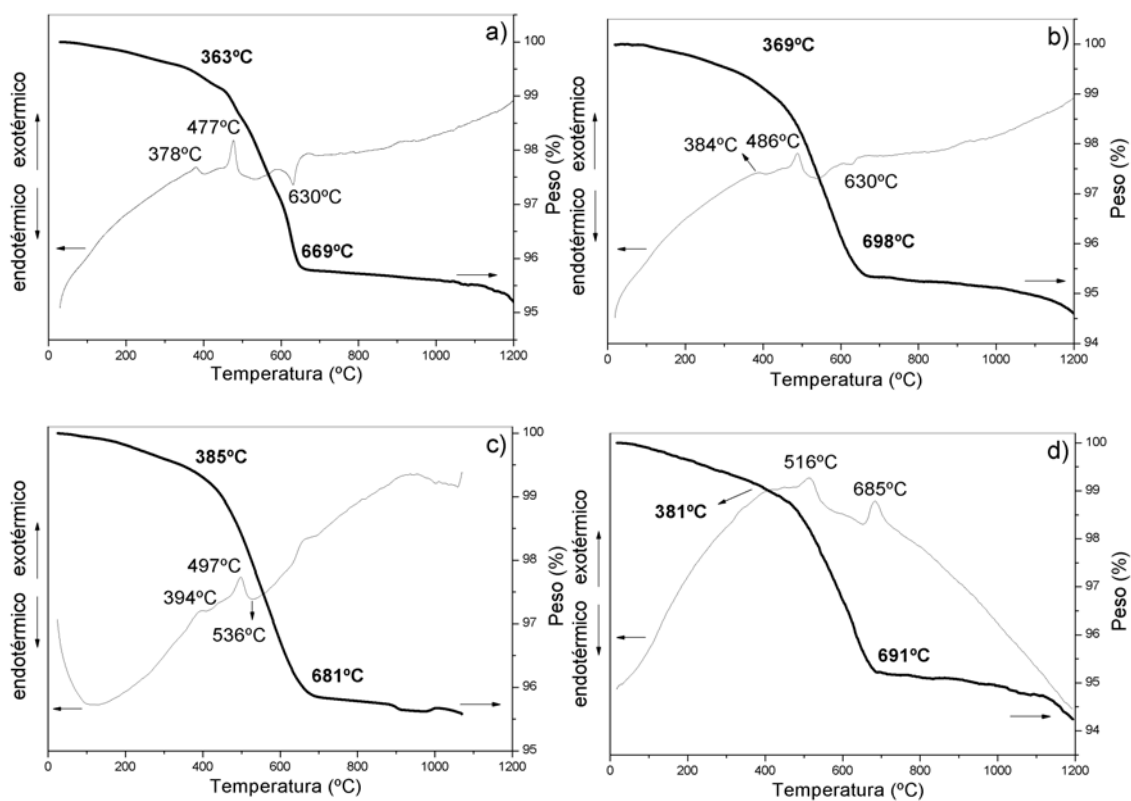


Figura 7.23. Curvas de los análisis térmicos, TG y ATD, de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.2$, b) $x = 0.5$, c) $x = 0.9$ y d) $x = 1.0$.

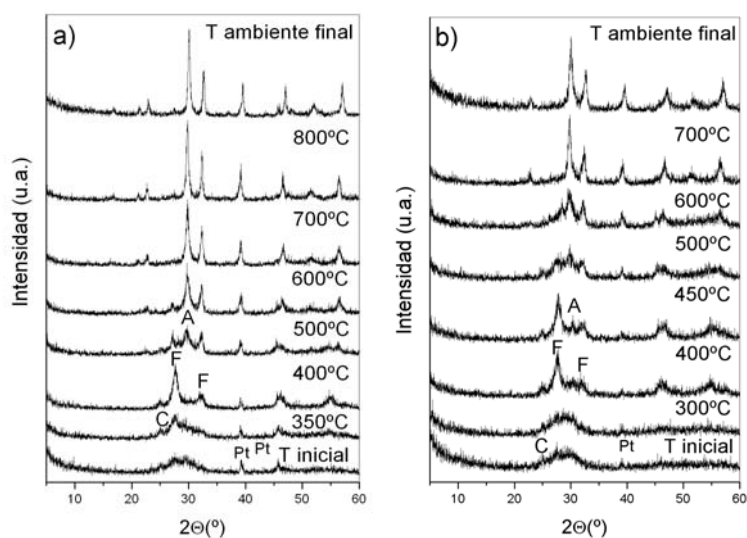


Figura 7.24. Diagramas de DRX a temperaturas variables de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.5$ y b) $x = 0.9$ (C = SrCO_3 , F = Fase tipo fluorita, A = Fase tipo Aurivillius, Pt = Platino).

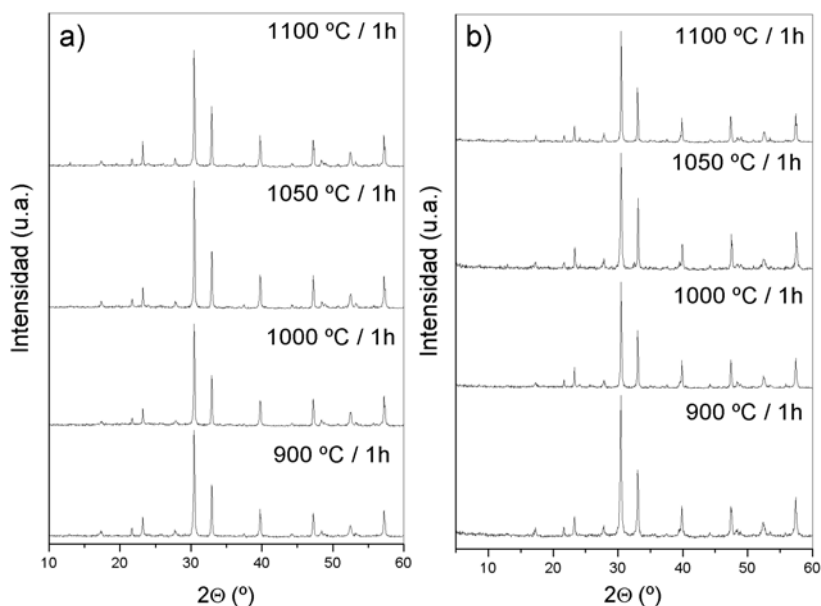


Figura 7.25. Diagramas de DRX de los tratamientos térmicos no acumulativos de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.2$ y b) $x = 1.0$.

En la Figura 7.25 se muestran los difractogramas correspondientes a los tratamientos térmicos no acumulativos de las composiciones con $x = 0.2$ y 1.0 . Ambas fases se aíslan tras calentar los precursores a 900 °C y al aumentar la temperatura aumenta también la cristalinidad, hasta que se alcanzan 1100 °C donde comienzan su descomposición.

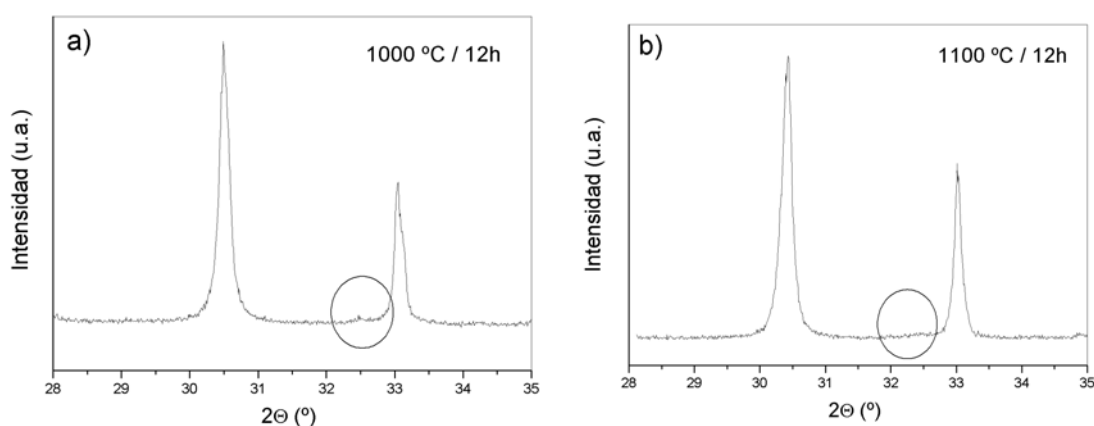


Figura 7.26. Diagramas de DRX de la composición $\text{Bi}_{2.9}\text{Nd}_{1.1}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ tras los tratamientos térmicos no acumulativos a a) $1000\text{ °C} / 12\text{ h}$ y b) $1100\text{ °C} / 12\text{ h}$.

En el caso de la composición con $x = 1.1$, los difractogramas de las muestras obtenidas hasta 1000 °C presentan mucho ruido de fondo y a partir de esa temperatura se aprecia la

aparición de un pico a $32.4^\circ 2\theta$ (señalado en la Figura 7.26), asignado a la fase SrTiO_3 . Por tanto, la fase pura tipo Aurivillius no se ha podido aislar.

A continuación, en la Tabla 7.8 se recogen los datos correspondientes a los tratamientos térmicos necesarios para obtener las respectivas fases tipo Aurivillius como fases únicas, a menor temperatura y con mayor cristalinidad.

Tabla 7.8. Resultados del estudio de los precursores activados de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$) tratados a diferentes temperaturas. Temperatura mínima a la que la fase dopada es pura (tratamiento de 1h). Tratamiento empleado para obtener la fase dopada con mayor cristalinidad (12h).

| x | Tª mínima fase pura (°C) | Tª máxima cristalinidad (°C) |
|-----|--------------------------|------------------------------|
| 0.2 | 900 | 1050 |
| 0.5 | 900 | 1050 |
| 0.9 | 900 | 1000 |
| 1.0 | 900 | 1000 |

La temperatura mínima a la cual se obtienen fases puras es la misma para todas las composiciones ($900^\circ\text{C} / 1\text{h}$). En cambio, la temperatura a la cual la cristalinidad de la fase es máxima disminuye con el aumento del valor de x, y las fases descomponen a temperaturas inferiores.

7.5.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red

En la Figura 7.27 se muestran los difractogramas correspondientes a las fases obtenidas tras el tratamiento térmico por el que consigue la máxima cristalinidad (Tabla 7.8). También se incluye el difractograma de la composición con $x = 1.1$, el cual se obtiene tras calentar el precursor a $900^\circ\text{C} / 12\text{h}$. Este último diagrama presenta una zona ampliada, en la que se aprecia un pequeño pico que está señalado y coincide con la fase SrTiO_3 .

El tipo de desplazamiento de los picos (Figura 7.28) es el mismo que en las soluciones sólidas anteriormente descritas, con La(II) y Pr(III), aunque no la magnitud. Los picos correspondientes a los índices de Miller 001 y 111, se desplazan a ángulos mayores y los de índices h00 y 0k0 tienden a converger.

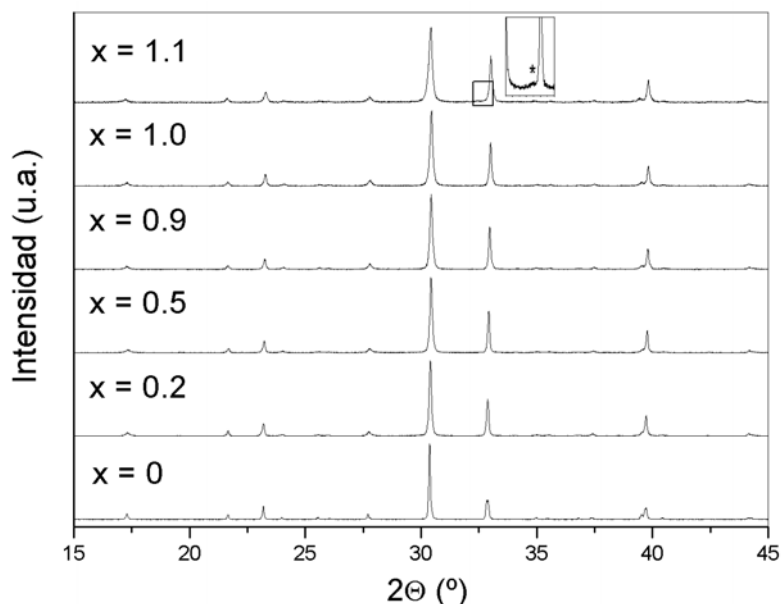


Figura 7.28. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 1.1$, entre 15 y 45 $^{\circ}2\theta$. (* = SrTiO_3).

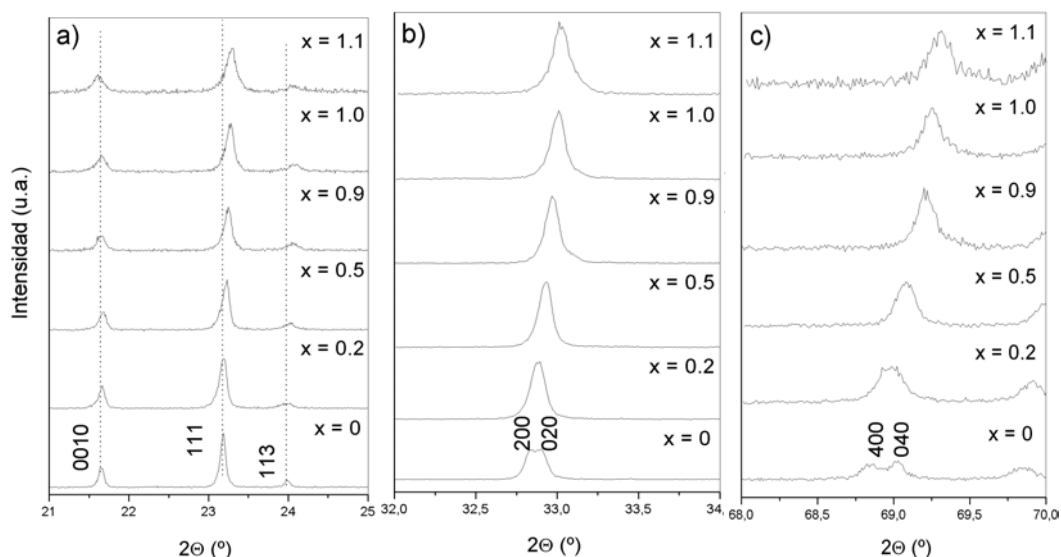


Figura 7.29. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 1.1$, entre a) 21 y 25 $^{\circ}2\theta$, b) 32 y 34 $^{\circ}2\theta$ y c) 68 y 70 $^{\circ}2\theta$. (* = SrTiO_3).

Los parámetros reticulares, como es de esperar, evolucionan de manera similar a los de la solución sólida con Pr(III) (Figura 7.30). Los parámetros a y b se igualan al introducir Nd(III) en la fase Aurivillius, reduciéndose el grado de ortorrombicidad, y sus valores disminuyen progresivamente al aumentar x . El parámetro c disminuye hasta $x = 0.5$, grado de

dopado a partir del cual comienza a aumentar gradualmente hasta $x = 0.9$, donde se produce un incremento brusco. Es importante recordar que este comportamiento es muy similar al de la solución sólida con La(III) y que, en este caso, en base a la aparición de fases secundarias, el límite de la solución sólida está en $x < 1.1$.

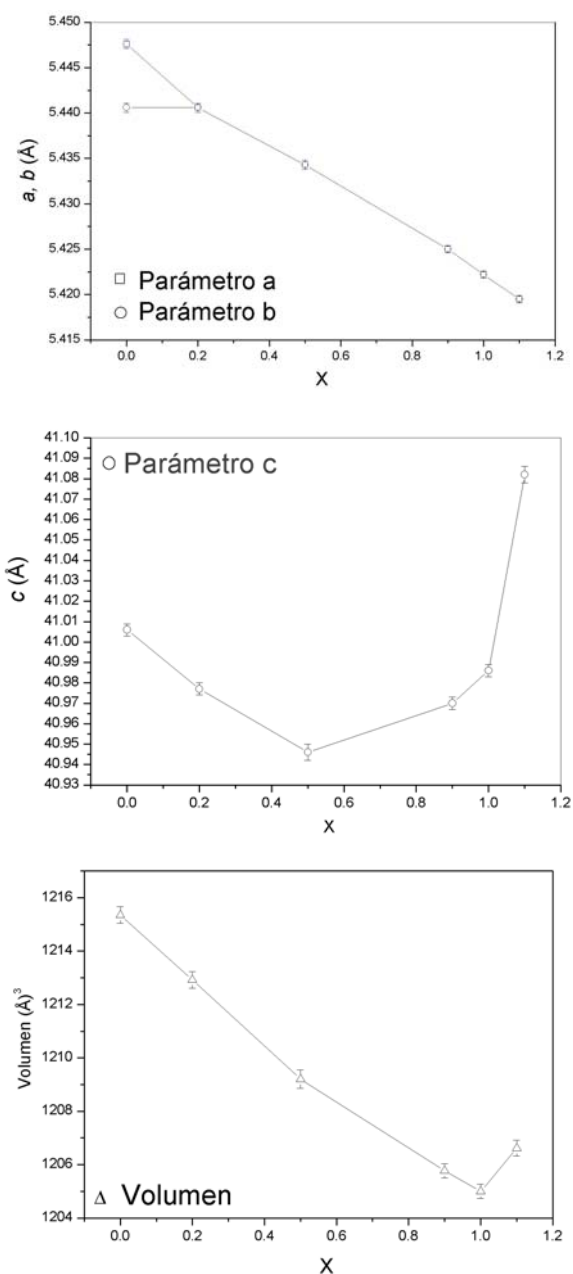


Figura 7.30. Parámetros reticulares a , b y c y el volumen de la celda unidad de $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, para las composiciones con $x = 0, 0.2, 0.5, 0.9, 1.0$ y 1.1 .

En la Tabla 7.9 quedan resumidos los valores de los parámetros reticulares, así como el volumen de las celdillas unidad.

Tabla 7.9. Parámetros reticulares de las fases dopadas puras de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | volumen (Å ³) |
|-----|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 0 | 5.4476(5) | 5.4406(5) | 41.006(3) | 1215.3(3) |
| 0.2 | 5.4406(5) | 5.4406(5) | 40.977(3) | 1212.0(3) |
| 0.5 | 5.4343(5) | 5.4343(5) | 40.946(4) | 1209.2(3) |
| 0.9 | 5.4250(4) | 5.4250(4) | 40.970(3) | 1205.8(3) |
| 1.0 | 5.4222(4) | 5.4222(4) | 40.986(3) | 1205.0(3) |

Por último, las densidades de las fases puras obtenidas se muestran en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10. Valores de las densidades de las fases tipo Aurivillius que componen la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

| x | Densidad (g·cm ⁻³) |
|-----|--------------------------------|
| 0 | 7.279(8) |
| 0.2 | 7.09(2) |
| 0.5 | 6.81(2) |
| 0.9 | 6.73(2) |
| 1.0 | 6.48(2) |

7.5.3. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $0 \leq x \leq 1.0$ presentan las bandas características de una fase tipo Aurivillius. En la Figura 7.31 se muestran los espectros obtenidos, donde aparecen señaladas las zonas que en la Figura 7.32 se amplían.

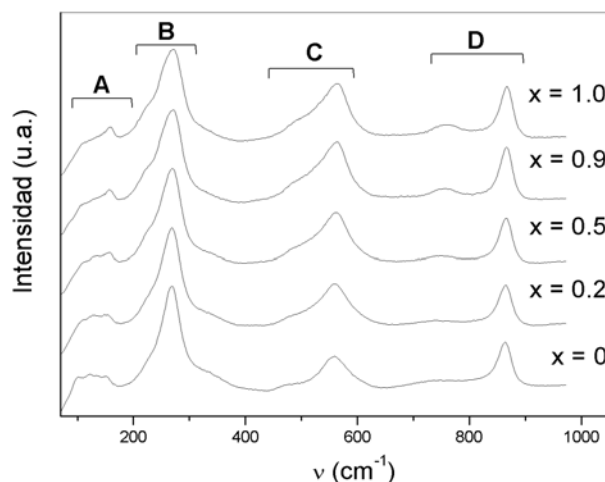


Figura 7.31. Espectros Raman de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.2, 0.5, 0.9$ y 1.0 .

El comportamiento de todas las bandas de la solución sólida con Nd(III) es equivalente al que presentan las fases con Pr(III). La banda indicada en la zona A se desplaza a frecuencias mayores y disminuye su intensidad progresivamente, encontrándose la mayor diferencia entre bandas entre $x = 0$ y 0.2. Resumiendo el estudio en el caso de los cationes anteriores, los lantánidos se incorporan a la capa pseudo-perovskita cuando los valores de x son bajos, luego

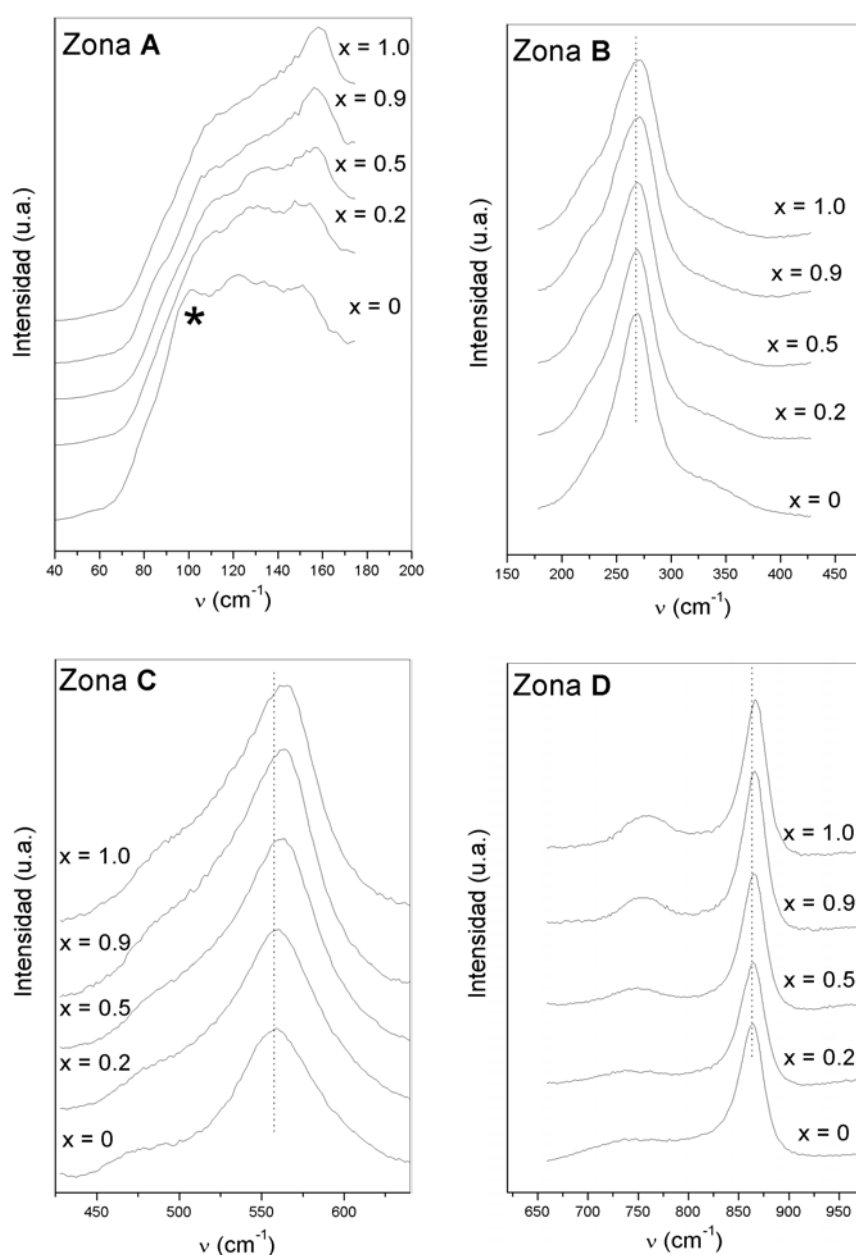


Figura 7.32. Espectros Raman separados por zonas: A, B, C y D, de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.9$ y 1.0.

se introducen en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$ y posteriormente, de nuevo en la posición A de la capa pseudo-perovskita hasta que dicha capa ya no admite más y se reinicia la incorporación a la $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$, creando un desajuste entre bloques tan grande que el parámetro c incrementa su valor bruscamente, lo que coincide con el límite de sustitución admitido por la red. En este caso, la fase $\text{Bi}_{3.8}\text{Nd}_{0.2}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ contiene los cationes Nd(III) en ambas capas, y a valores de x superiores a 0.2 se incorporan en la capa pseudo-perovskita. Entre 0 y 0.2, existe un valor de x a partir del cual los Nd(III) dejan de incorporarse en la posición A para hacerlo a la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$, y otro donde vuelven a añadirse a la capa pseudo-perovskita. Cuando x alcanza un valor cercano a 1, la capa pseudo-perovskita no admite más cationes y éstos se incorporan a la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$, provocando tal desajuste que justifica el gran aumento del parámetro c .

7.6. $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$)

Las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ estudiadas son $x = 0.2, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1.0 .

7.6.1. Activación mecanoquímica

Siguiendo el protocolo descrito en el apartado 7.2, los precursores obtenidos son amorfos a la DRX. En la Figura 7.33 se muestran algunos de los diagramas de DRX de los precursores de las composiciones estudiadas.

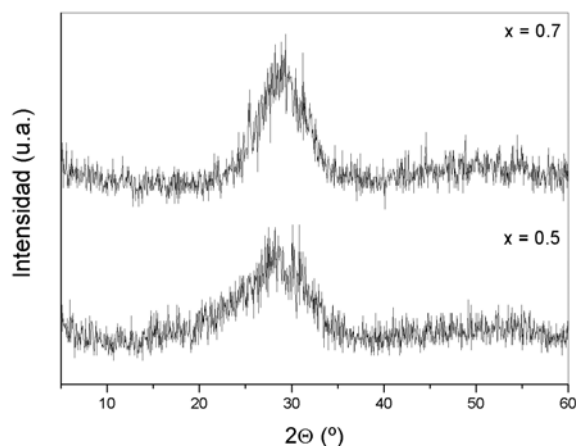


Figura 7.33. Diagramas de DRX de los precursores activados durante 12 horas en un mortero planetario, para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0.5$ y $x = 0.7$.

De todas las composiciones estudiadas, únicamente se muestran las curvas de los análisis térmicos (ATD y TG) de los precursores con $x = 0.2$ y 0.8 (Figura 7.34). Ambas

gráficas de ATD muestran dos picos exotérmicos, seguidos de uno endotérmico, a 376, 479 y 642 °C en la composición con $x = 0.2$ y a 384, 494 y 628 °C en $x = 0.8$. El pico endotérmico es menos acusado a valores de x altos. Las curvas de TG de los dos precursores son similares, con una pérdida de masa marcada, entre 340 y 670 °C que corresponde a la eliminación del CO_2 ($\approx 3.5\%$).

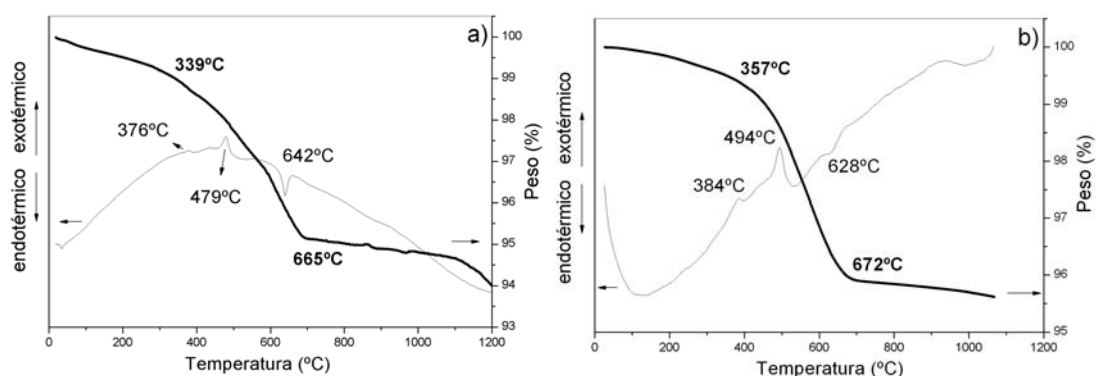


Figura 7.34. Curvas de los análisis térmicos, TG y ATD, de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.2$ y b) $x = 0.8$.

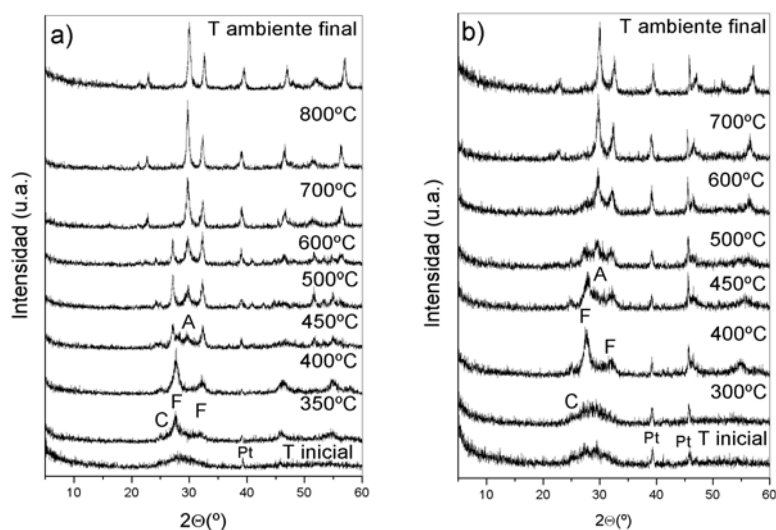


Figura 7.35. Diagramas de DRX a temperaturas variables de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.2$ y b) $x = 0.8$. (C = SrCO_3 , F = Fase tipo fluorita, A = Fase tipo Aurivillius, Pt = Platino).

Los diagramas de DRX, a temperaturas crecientes, de los precursores activados para obtener las composiciones con $x = 0.2$ y 0.8 permiten explicar los efectos que aparecen en los análisis térmicos (Figura 7.35).

La evolución con la temperatura de todos los precursores con Sm(III) es la misma. En primer lugar se forma una fase tipo fluorita de composición indeterminada que se corresponde con el primer pico exotérmico de las curvas del ATD, y al aumentar la temperatura se obtiene la fase tipo Aurivillius, coincidiendo con el segundo pico exotérmico. Las dos fases coexisten hasta 700°C , donde la fase tipo Aurivillius aparece aislada. Entre 600 y 700°C la línea de difracción correspondiente al SrCO_3 desaparece, y el CO_2 se elimina.

Mediante tratamientos térmicos no acumulativos se consiguen aislar todas las composiciones estudiadas, excepto la de $x = 1$. En este último caso, los difractogramas obtenidos tras someter este precursor a distintos tratamientos térmicos, a temperaturas altas, muestran una fase tipo Aurivillius, junto a restos identificables de la fase SrTiO_3 (Figura 7.36). Por tanto, se puede considerar que la fase $\text{Bi}_3\text{SmSrTi}_4\text{O}_{15}$ no se puede aislar, al menos como fase única.

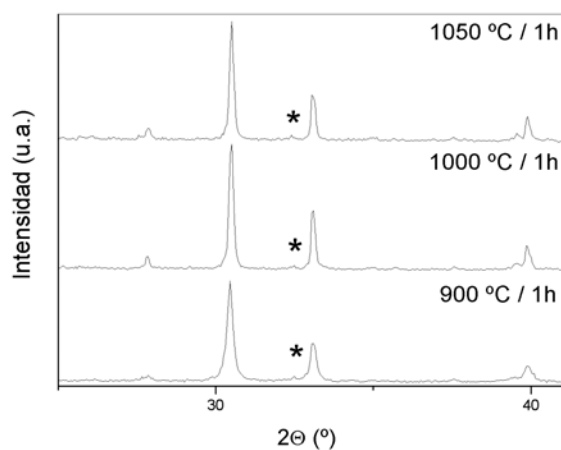


Figura 7.36. Diagramas de DRX de los tratamientos térmicos no acumulativos de la composición $\text{Bi}_4\text{SmSrTi}_4\text{O}_{15}$. (* = SrTiO_3).

La temperatura mínima de formación de las fases puras es menor a valores de x bajos y, en todas las composiciones, a 1000°C se obtiene la fase más cristalina (Tabla 7.11).

Tabla 7.11. Resultados del estudio de los precursores activados de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 0.9$) tratados a diferentes temperaturas. Temperatura mínima a la que la fase dopada es pura (tratamiento de 1h). Tratamiento empleado para obtener la fase dopada con mayor cristalinidad (12h).

| x | Tª mínima fase pura (°C) | Tª máxima cristalinidad (°C) |
|-----|--------------------------|------------------------------|
| 0.2 | 800 | 1000 |
| 0.5 | 900 | 1000 |
| 0.6 | 900 | 1000 |
| 0.7 | 900 | 1000 |
| 0.8 | 900 | 1000 |
| 0.9 | 900 | 1000 |

7.6.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red

Los difractogramas de las fases únicas, obtenidas con la máxima cristalinidad, se muestran en la Figura 7.37. En la Figura también se recoge el difractograma de la composición con $x = 1.0$, obtenida a 1000 °C durante 12 horas, donde se distingue la fase SrTiO_3 .

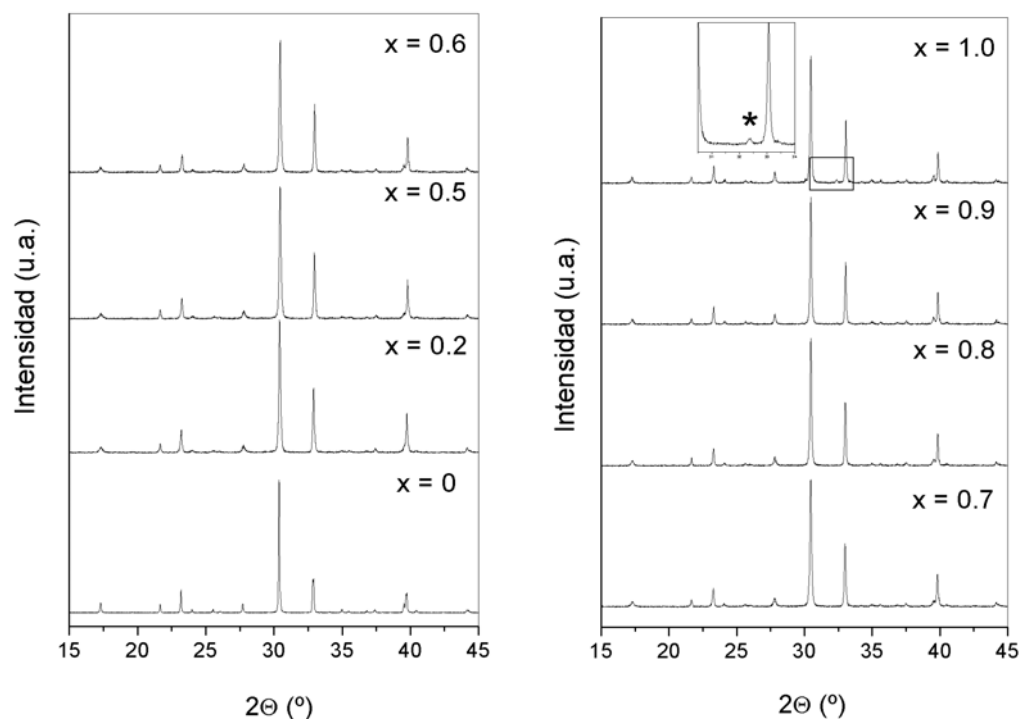


Figura 7.37. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 1.0$, entre 15 y 45 °2 θ . (* = SrTiO_3).

En la Figura 7.38 se observa la evolución de algunas líneas de difracción en función del valor de x . Todas ellas tienden a desplazarse a ángulos mayores al aumentar dicho valor de x y,

en el caso de las familias de los planos (200)-(020) y (400)-(040) tienden a juntarse, es decir, los parámetros a y b se aproximan.

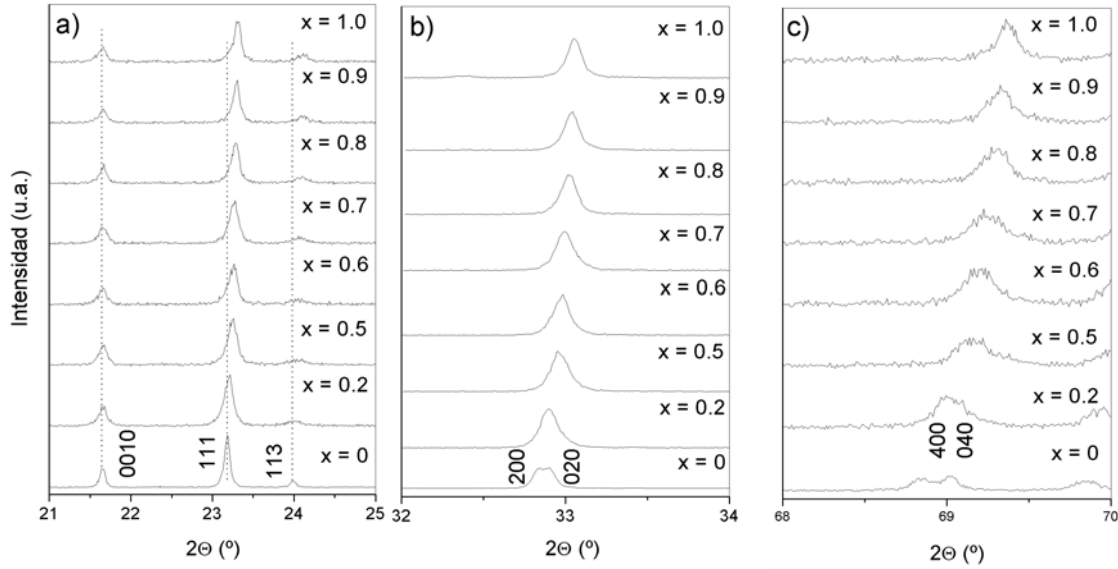


Figura 7.38. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 1.0$, entre a) 21 y 25 $^{\circ}2\theta$, b) 32 y 34 $^{\circ}2\theta$ y c) 68 y 70 $^{\circ}2\theta$.

La evolución de los parámetros reticulares se muestra en la Figura 7.39 y sus valores se recogen en la Tabla 7.12. En el estudio de la evolución de los parámetros reticulares se observa que a y b son indistinguibles desde la composición $x = 0.2$, esto es, la presencia del cation Sm(III) reduce el grado de ortorrombicidad, análogamente a lo que ocurre con las restantes tierras raras anteriormente descritas. Pero además, ambos parámetros van reduciendo sus tamaños gradualmente. El parámetro c disminuye al principio, luego aumenta y se mantiene, hasta la composición con $x = 1.0$, donde vuelve a aumentar de forma brusca. El crecimiento de c coincide con la aparición de la fase secundaria, SrTiO_3 .

Tabla 7.12. Parámetros reticulares de las fases dopadas puras de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.2, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ y 0.9 .

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | volumen (Å ³) |
|-----|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 0 | 5.4476(5) | 5.4406(5) | 41.006(3) | 1215.3(3) |
| 0.2 | 5.4384(5) | 5.4384(5) | 40.961(4) | 1211.5(3) |
| 0.5 | 5.4283(5) | 5.4283(5) | 40.986(3) | 1207.7(3) |
| 0.6 | 5.4258(5) | 5.4258(5) | 40.986(3) | 1206.6(3) |
| 0.7 | 5.4228(5) | 5.4228(5) | 40.989(4) | 1205.3(3) |
| 0.8 | 5.4191(4) | 5.4191(4) | 40.990(3) | 1203.7(3) |
| 0.9 | 5.4174(5) | 5.4174(5) | 40.993(4) | 1203.1(3) |

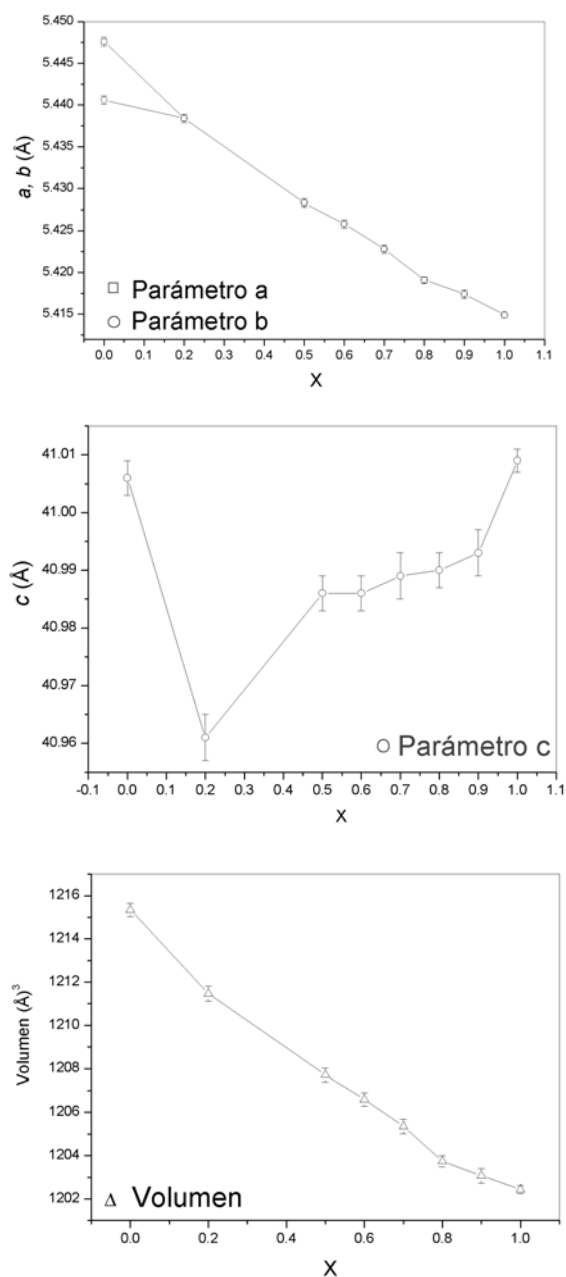


Figura 7.39. Parámetros reticulares a , b y c y el volumen de red de $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para las composiciones con $x = 0, 0.2, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1.0 .

En la Tabla 7.13 se recogen las densidades de las fases únicas obtenidas de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

Tabla 7.13. Valores de las densidades de las fases tipo Aurivillius que componen la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

| x | Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) |
|-----|--|
| 0 | 7.279(8) |
| 0.2 | 6.99(2) |
| 0.5 | 6.94(2) |
| 0.6 | 6.88(2) |
| 0.7 | 6.75(2) |
| 0.8 | 6.41(2) |
| 0.9 | 6.73(2) |

7.6.3. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las fases puras se muestran en las Figuras 7.40 y 7.40 y todos ellos presentan las bandas características de una fase tipo Aurivillius.

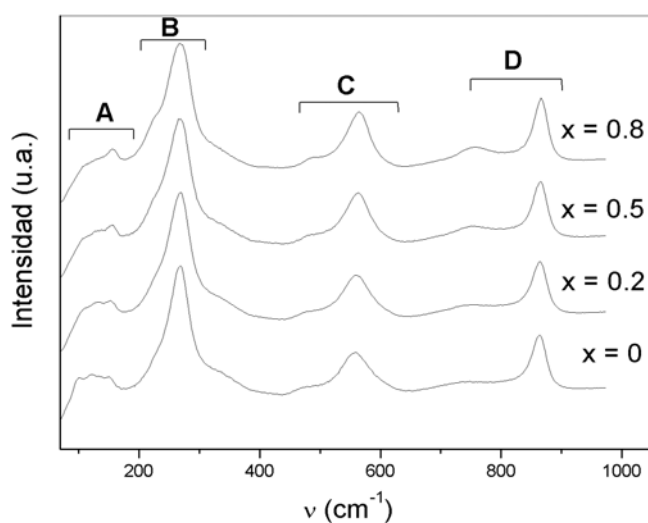


Figura 7.40. Espectros Raman de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.2, 0.5$, y 0.8 .

Las explicaciones de los espectros Raman para las soluciones sólidas anteriores (La(III) , Pr(III) y Nd(III)) son también asumibles para el caso de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. Por lo tanto, la fase con $x = 0.2$ debe contener el catión Sm(III) tanto en las posiciones del Bi(III) del bloque $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$, como en el pseudo-perovskita, y a partir de ahí, el catión se va incorporando a la posición A al aumentar la proporción de samario (x), hasta valores entre $x = 0.9$ y 1.0 , donde se produce el aumento brusco del parámetro c , lo que implica que la capa

pseudo-perovskita ya no admite un mayor grado de dopado y más Sm(III) debe incorporarse a la capa $[M^*_2O_2]$, produciéndose el desajuste entre capas en la estructura.

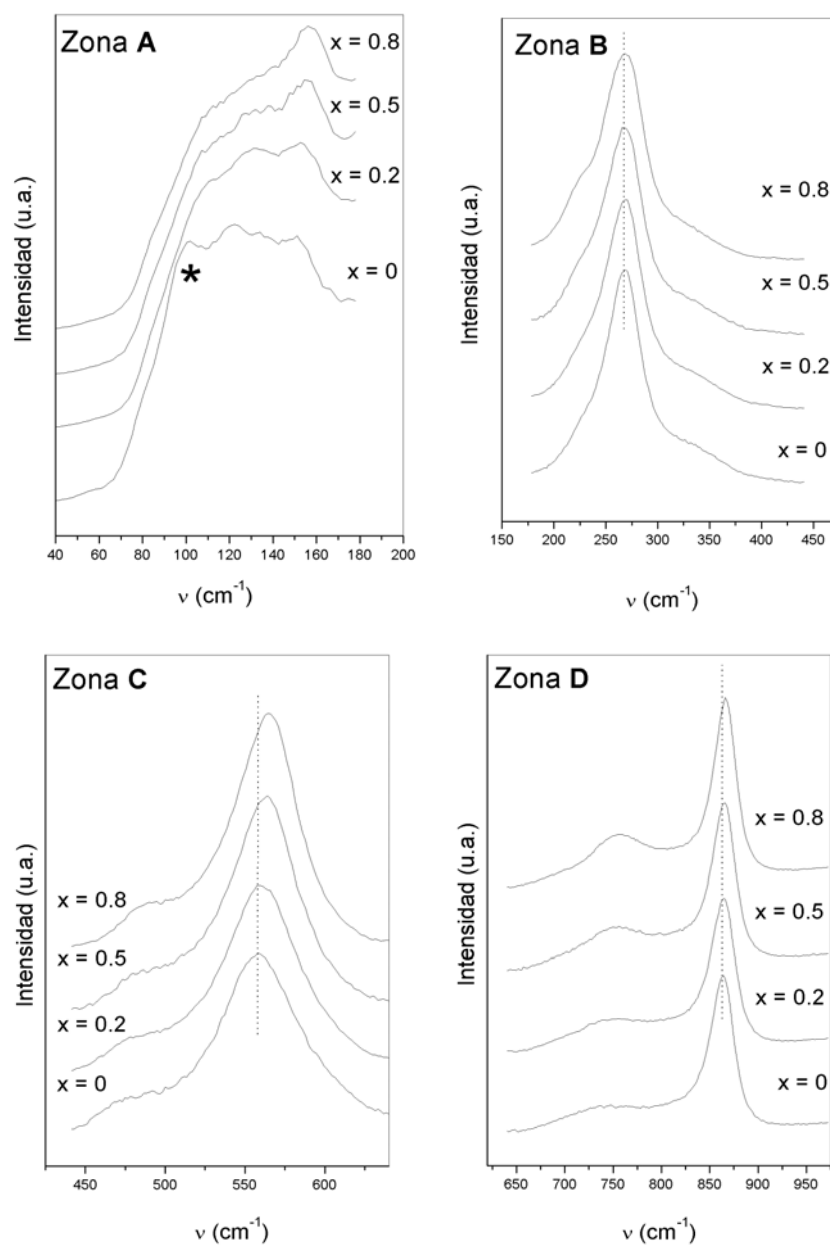


Figura 7.41. Espectros Raman separados por zonas: **A**, **B**, **C** y **D**, de las fases de la solución sólida $Bi_{4-x}Sm_xSrTi_4O_{15}$ con $x = 0, 0.2, 0.5$ y 0.8 .

7.7. $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 0.7$)

Las composiciones estudiadas de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ son: $x = 0.2, 0.5, 0.6$ y 0.7 .

7.7.1. Activación mecanoquímica

Los precursores activados son amorfos, según DRX, y se analizan mediante ATD y TG para estudiar su comportamiento térmico. Los análisis térmicos muestran la misma conducta para todos ellos: la curva ATD presenta dos picos exotérmicos y uno endotérmico, y en la gráfica de TG destaca una pérdida de masa pronunciada hasta aproximadamente 680°C . En la Figura 7.42 se muestran los análisis térmicos de los precursores para las composiciones con $x = 0.2$ y 0.5 .

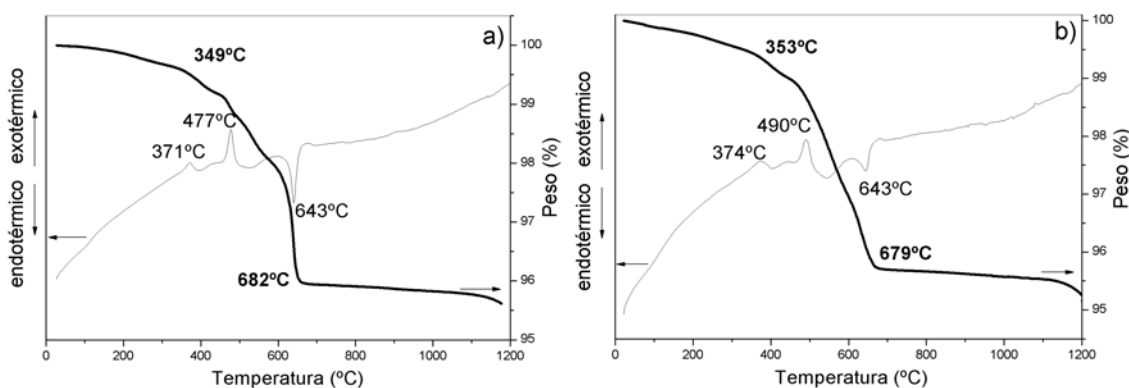


Figura 7.42. Curvas de los análisis térmicos, TG y ATD, de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.2$ y b) $x = 0.5$.

Los picos que aparecen en el ATD se interpretan gracias a la DRX a temperatura creciente. Los difractogramas del precursor con $x = 0.5$ se muestran en la Figura 7.43. A 350°C el difractograma muestra la formación de una fase tipo fluorita (Bi-Gd-Sr-Ti-O) que a partir de 450°C coexiste con una fase tipo Aurivillius; la cristalización de ambas fases se corresponde con los picos exotérmicos del ATD. La fase SrCO_3 se distingue en los difractogramas hasta 600°C , temperatura a la cual descompone, coincidiendo con el efecto endotérmico del ATD.

Todos los precursores amorfos de la solución sólida estudiada $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.6$ y 0.7) se someten a distintos tratamientos térmicos, no acumulativos, para obtener fases únicas a la temperatura mínima posible y con la mayor cristalinidad (Tabla 7.14). En el caso de la composición con $x = 0.7$, la fase dopada no se obtiene pura, pues antes de conseguirla se forma la fase secundaria SrTiO_3 .

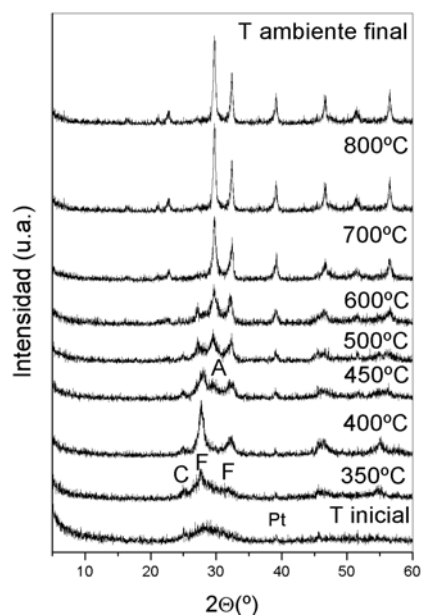


Figura 7.43. Diagramas de DRX a temperaturas variables del precursor activado para la síntesis de $\text{Bi}_{3.5}\text{Gd}_{0.5}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. (C = SrCO_3 , F = Fase tipo fluorita, A = Fase tipo Aurivillius, Pt = Platino).

Tabla 7.14. Resultados del estudio de los precursores activados de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) tratados a diferentes temperaturas. Temperatura mínima a la que la fase dopada es pura (tratamiento de 1h). Tratamiento empleado para obtener la fase dopada con mayor cristalinidad (12h).

| x | Tª mínima fase pura (°C) | Tª máxima cristalinidad |
|-----|--------------------------|-------------------------|
| 0.2 | 800 | 1000 |
| 0.5 | 900 | 1000 |
| 0.6 | 900 | 900 |

7.7.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red

Los diagramas de DRX de las fases puras y cristalinas, y los de la muestra de composición $x = 0.7$ se muestran en la Figura 7.44.

Algunas de las zonas más interesantes del difractograma son ampliadas para conocer la evolución de la estructura con el valor de x (Figura 7.45). De forma análoga a las soluciones sólidas anteriores, las familias de planos que determinan el eje c se desplazan a ángulos mayores y en aquellas en las que sólo influyen los parámetros a y b , tienden a converger.

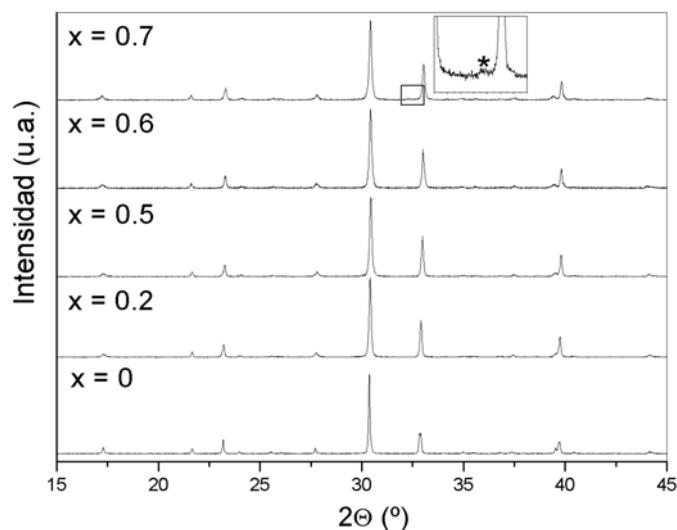


Figura 7.44 Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 0.7$, entre 15 y 45 $^{\circ}2\theta$. (* = SrTiO_3).

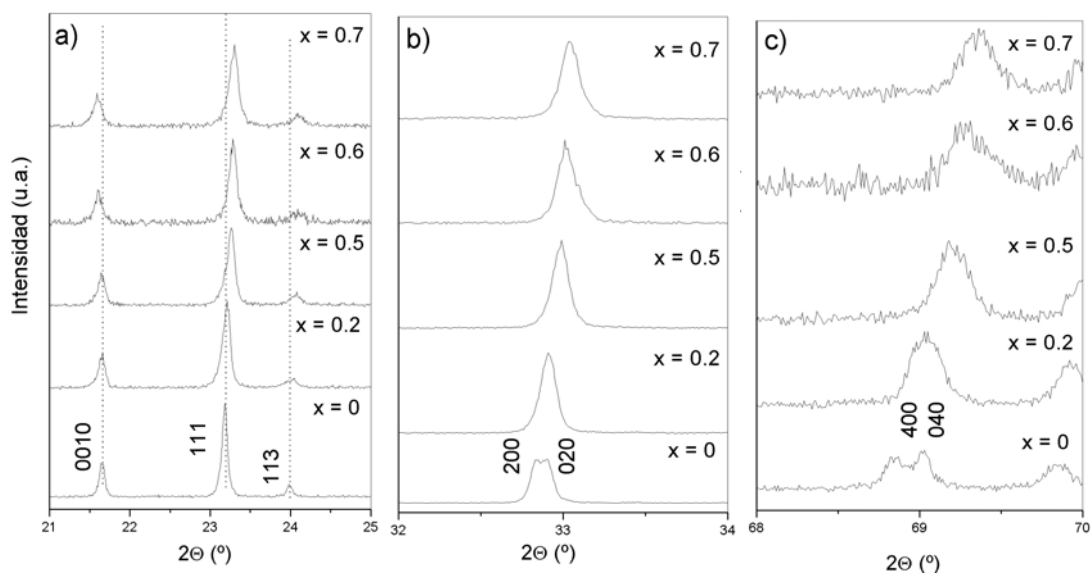


Figura 7.45. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 0.7$, entre a) 21 y 25 $^{\circ}2\theta$, b) 32 y 34 $^{\circ}2\theta$ y c) 68 y 70 $^{\circ}2\theta$.

La evolución de los parámetros reticulares se recoge en la Figura 7.46 y sus valores en la Tabla 7.15. Los parámetros a y b tienden a igualarse al incorporar Gd(III) en la estructura y disminuyen de tamaño de forma casi lineal. El valor del parámetro c disminuye hasta $x = 0.5$ donde aumenta de forma importante. La evolución de los parámetros es constante, por lo que el valor de x máximo admitido por la red se conoce en función de la aparición de fases

secundarias. Así, en la composición $x = 0.7$ se forma una fase secundaria antes de aislar la tipo Aurivillius, y por lo tanto se concluye que el límite de dopado es 0.7.

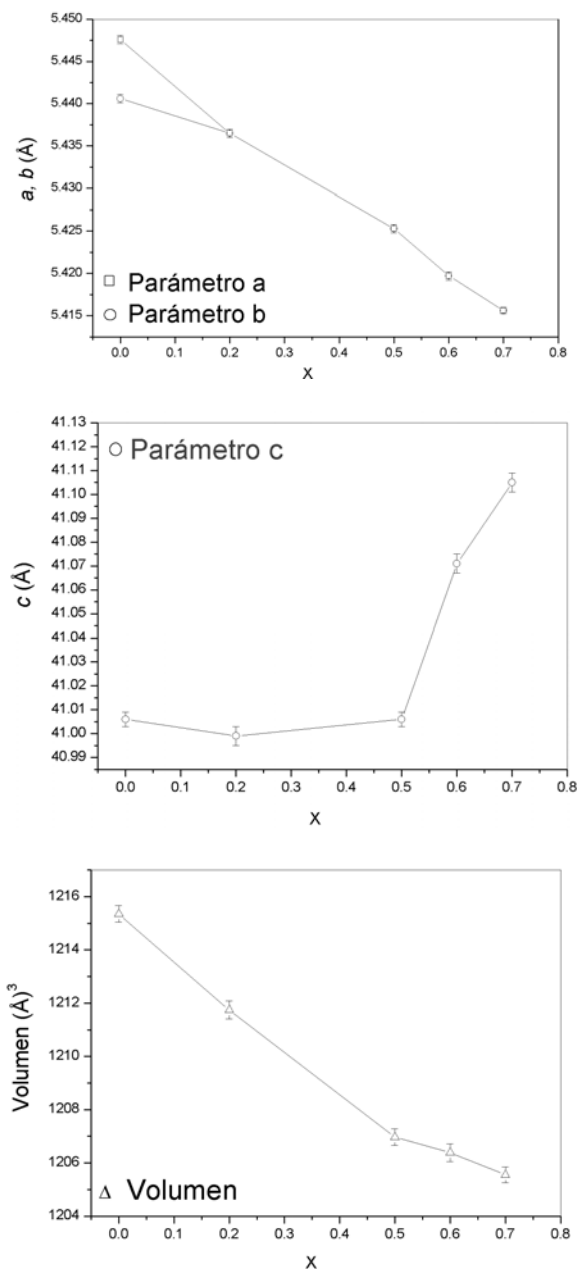


Figura 7.46. Parámetros reticulares a , b y c y el volumen de la celdilla unidad de $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{CrTi}_4\text{O}_{15}$ para las composiciones con $x = 0, 0.2, 0.5, 0.6$ y 0.7 .

Tabla 7.15. Parámetros reticulares de las fases dopadas puras de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.2, 0.5$ y 0.6 .

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | volumen (Å ³) |
|-----|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 0 | 5.4476(5) | 5.4406(5) | 41.006(3) | 121.53(3) |
| 0.2 | 5.4365(5) | 5.4365(5) | 40.999(4) | 1211.7(3) |
| 0.5 | 5.4253(5) | 5.4253(5) | 41.006(3) | 1207.0(3) |
| 0.6 | 5.4197(5) | 5.4197(5) | 41.071(4) | 1206.4(3) |

Las densidades de las fases puras se muestran en la Tabla 7.16.

Tabla 7.16. Valores de las densidades de las fases tipo Aurivillius que componen la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

| x | Densidad (g·cm ⁻³) |
|-----|--------------------------------|
| 0 | 7.279(8) |
| 0.2 | 6.99(2) |
| 0.5 | 6.86(2) |
| 0.6 | 6.99(1) |

7.7.3. Espectroscopía Raman

Las fases obtenidas se caracterizan por espectroscopía Raman con el fin de conocer la posición que ocupa el Gd(III) en la estructura tipo Aurivillius: la del catión M^* en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$ o la posición A en a pseudo-perovskita. Los espectros muestran todas las bandas características de una fase tipo Aurivillius (Figura 7.47) y, como siempre, en cada uno se distinguen cuatro zonas: **A**, **B**, **C** y **D**.

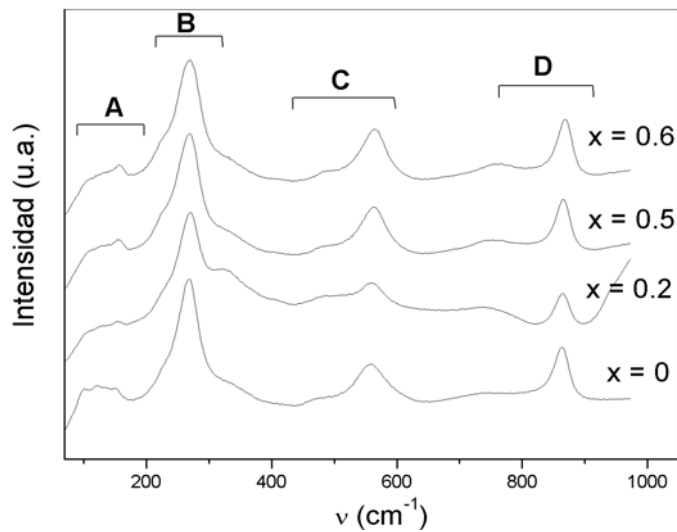


Figura 7.47. Espectros Raman de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $0 \leq x \leq 0.6$.

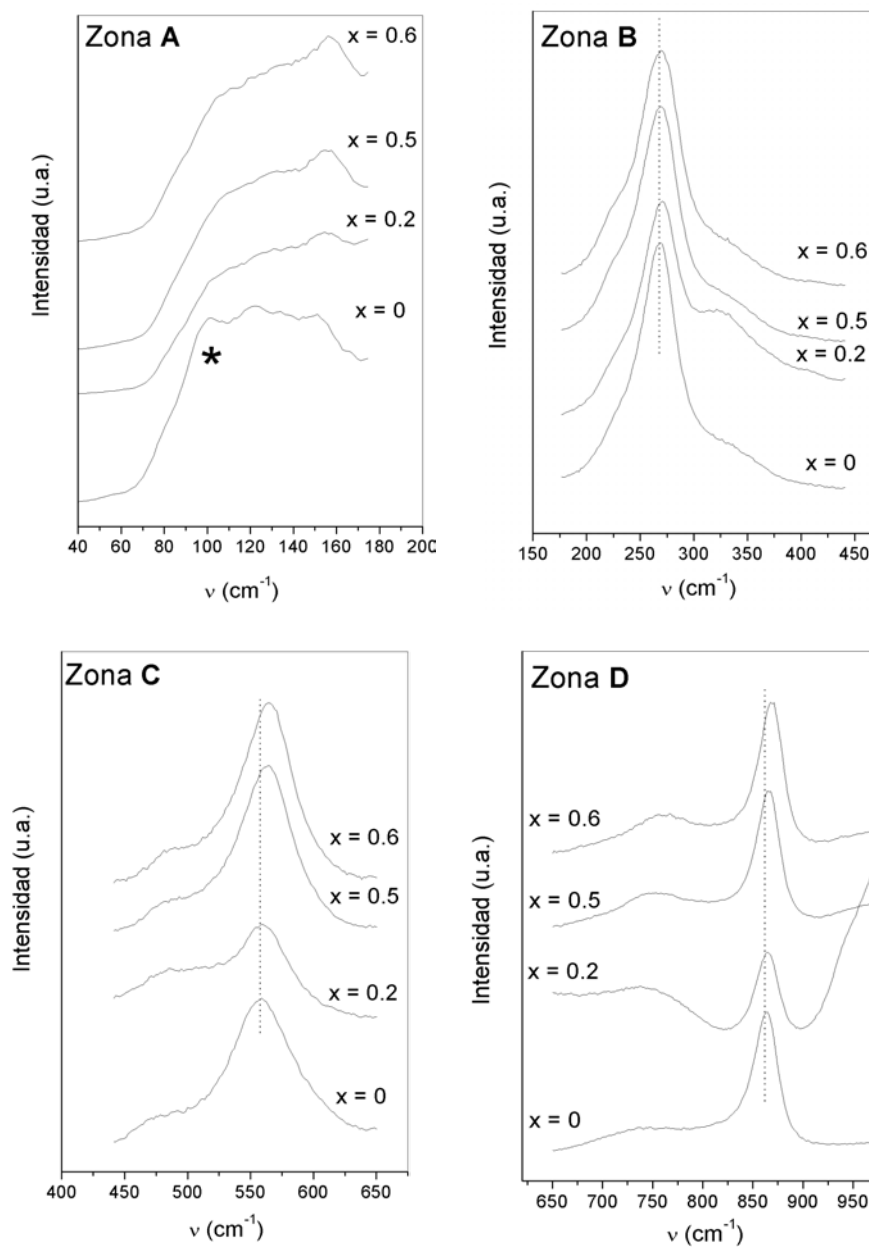


Figura 7.48. Espectros Raman separados por zonas: **A**, **B**, **C** y **D**, de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.2, 0.5$ y 0.6 .

Los espectros recogidos en la Figura 7.48 muestran las bandas de la zona **A**, la única asociada a un vibración del catión en la posición A de la perovskita. La banda señalada en el espectro de $x = 0.2$ se desplaza a frecuencias mayores y disminuye su intensidad, comparada con $x = 0$. Según el estudio para las soluciones sólidas descritas previamente, el desplazamiento de la banda implica que el catión Gd(III) se incorpora en la posición A, mientras que la

reducción de intensidad indica que lo hace en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$. Por lo tanto, el catión Gd(III) en la fase con $x = 0.2$ se encuentra en las dos capas y, al aumentar el contenido de x , los cationes se incorporan a la capa pseudo-perovskita, ya que la banda se desplaza en todas. En las zonas **B**, **C** y **D** las bandas se desplazan ligeramente, lo que indica que el catión Gd(III) se incorpora a la estructura, pero no proporcionan información concreta acerca de su posición en la red.

El límite por encima del cual ya no se incorporan más cationes en la posición A y tienden a introducirse en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$ se define en función del aumento brusco que sufre el parámetro reticular c , es decir, se encuentra entre $x = 0.5$ y 0.6 .

7.8. $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$)

Las composiciones estudiadas de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ son: 0.2, 0.3 0.4, 0.5 y 0.6.

7.8.1. Activación mecanoquímica

Los precursores activados son amorfos a la DRX y su comportamiento con la temperatura es semejante al de las soluciones sólidas descritas previamente. Las curvas de ATD de los precursores de todas las composiciones presentan dos picos exotérmicos y uno endotérmico. Al igual que en los estudios anteriores, el primero se asocia con la formación de una fase tipo fluorita, el segundo con la fase tipo Aurivillius correspondiente y el pico endotérmico corresponde a la eliminación del CO_2 . Los picos exotérmicos aparecen a mayores temperaturas y el pico endotérmico es menos pronunciado, cuanto más elevada es la proporción de Dy(III) en la muestra. Las curvas del TG presentan una pérdida de peso del 3.6 % en la rampa principal, cantidad que corresponde a la descomposición del SrCO_3 y consiguiente eliminación de CO_2 . En la Figura 7.49 se muestran los análisis térmicos de los precursores de composición $x = 0.2$ y 0.5 .

Las fases $\text{Bi}_{3.8}\text{Dy}_{0.2}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_{3.7}\text{Dy}_{0.3}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ y $\text{Bi}_{3.6}\text{Dy}_{0.4}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ son puras a 900°C (12h). En cambio, la fase dopada con $x = 0.5$ no se consigue como fase única. En efecto, los difractogramas muestran la fase Aurivillius junto a otras fases secundaria. En la Tabla 7.17 se recogen las menores temperaturas a las cuales se obtienen las fases aisladas y con mayor cristalinidad.

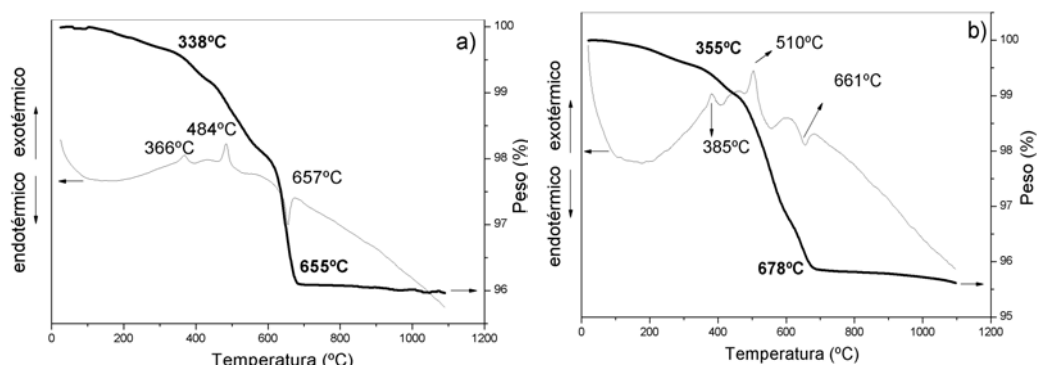


Figura 7.49. Curvas de los análisis térmicos, TG y ATD, de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.2$ y b) $x = 0.5$.

Tabla 7.17. Resultados del estudio de los precursores activados de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) tratados a diferentes temperaturas. Temperatura mínima a la que la fase dopada es pura (tratamiento de 1h). Tratamiento empleado para obtener la fase dopada con mayor cristalinidad (12h).

| x | Tª mínima fase pura (°C) | Tª máxima cristalinidad |
|-----|--------------------------|-------------------------|
| 0.2 | 900 | 1000 |
| 0.3 | 900 | 1000 |
| 0.4 | 900 | 900 |

7.8.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red

En la Figura 7.50, se muestran los difractogramas de las fases cristalinas tipo Aurivillius de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, con $x = 0, 0.2$ y 0.4 y el del precursor de composición $x = 0.5$ calentado a 900°C (12h). El difractograma de la composición nominal $\text{Bi}_{3.5}\text{Dy}_{0.5}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ muestra un óxido tipo Aurivillius, junto con la perovskita SrTiO_3 y el óxido Dy_2O_3 (reactivo inicial).

La incorporación del catión Dy(III) a la red repercute en la estructura tipo Aurivillius de la misma manera que los cationes anteriormente estudiados. Los desplazamientos a ángulos mayores de las líneas de difracción correspondientes 0010, 111 y 113, cuando x aumenta, implican una distorsión a lo largo del eje c (Figura 7.51a); y la no diferenciación de picos como 200 y 020 (Figura 7.51b) ó 400 y 040 (Figura 7.51c) indica que los parámetros a y b tienden a igualarse.

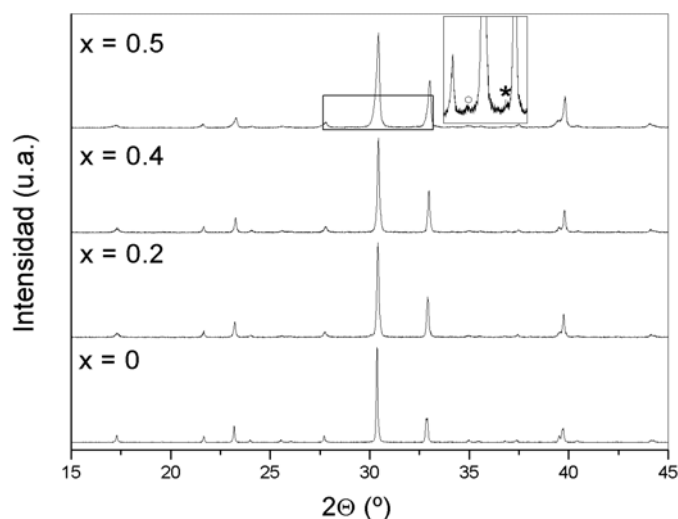


Figura 7.50. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 0.5$, entre 15 y 45 $^{\circ}2\theta$. (o = Dy_2O_3 ; * = SrTiO_3).

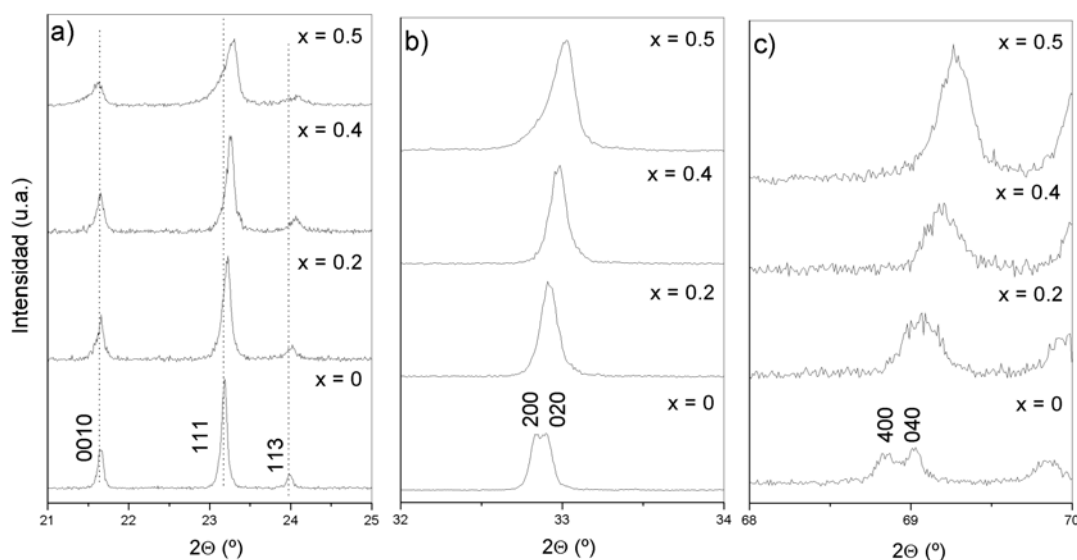


Figura 7.51. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 0.5$, entre a) 21 y 25 $^{\circ}2\theta$, b) 32 y 34 $^{\circ}2\theta$ y c) 68 y 70 $^{\circ}2\theta$.

Los parámetros reticulares obtenidos confirman que la presencia de Dy(III) en la estructura disminuye el grado de ortorrombicidad. Por primera vez en estas soluciones sólidas estudiadas, los parámetros a y b son distinguibles, aunque se asemejan, con el incremento de x . El parámetro c tiene un comportamiento equivalente al de las soluciones sólidas previas: disminuye su tamaño de forma progresiva y a continuación aumenta bruscamente, entre $x = 0.4$ y

0.5. La evolución y los datos de los parámetros en función de x se muestran en la Figura 5.52 y Tabla 7.18.

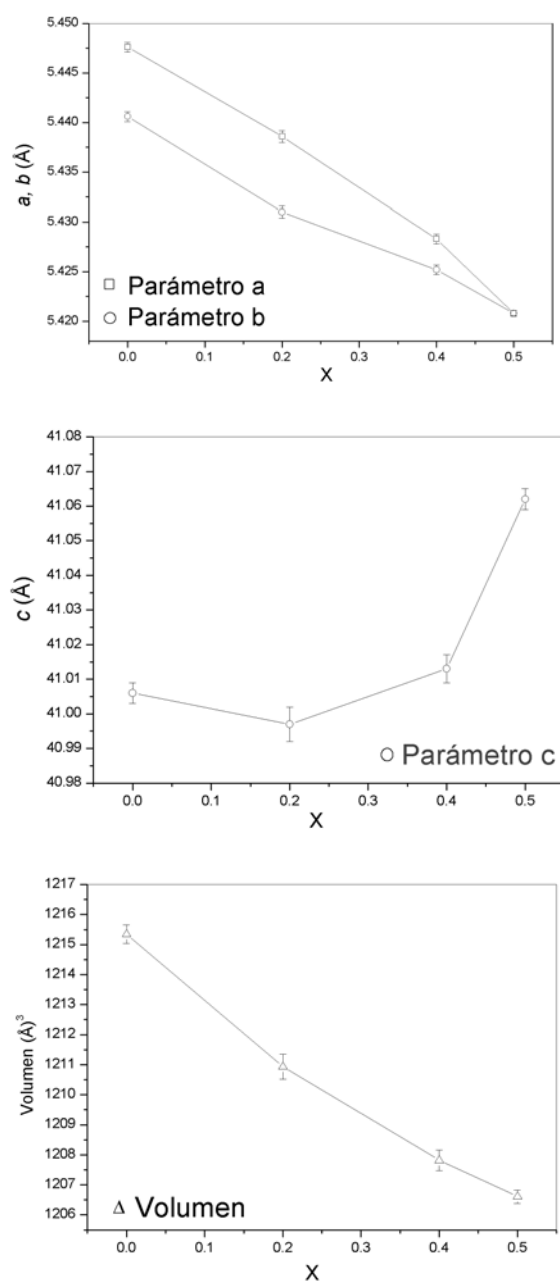


Figura 7.52. Parámetros reticulares a , b y c y el volumen de la celda unidad para $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ de las composiciones con $x = 0, 0.2, 0.4$ y 0.5 .

Tabla 7.18. Parámetros reticulares de las fases dopadas puras de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.2 \text{ y } 0.4$.

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | volumen (Å ³) |
|-----|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 0 | 5.4476(5) | 5.4406(5) | 41.006(3) | 1215.3(3) |
| 0.2 | 5.4386(6) | 5.4310(6) | 40.997(5) | 1210.9(4) |
| 0.4 | 5.4283(5) | 5.4252(5) | 41.013(4) | 1207.8(3) |

Las densidades de las fases formadas se muestran en la Tabla 7.19

Tabla 7.19. Datos de las densidades de las fases tipo Aurivillius que componen la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

| x | Densidad (g·cm ⁻³) |
|-----|--------------------------------|
| 0 | 7.279(8) |
| 0.2 | 6.96(2) |
| 0.3 | 6.98(2) |
| 0.4 | 6.93(2) |

7.8.3. Espectroscopía Raman

Las bandas que recogen los espectros Raman corresponden a fases tipo Aurivillius y en los espectros se distinguen las 4 zonas clásicas (Figura 7.53).

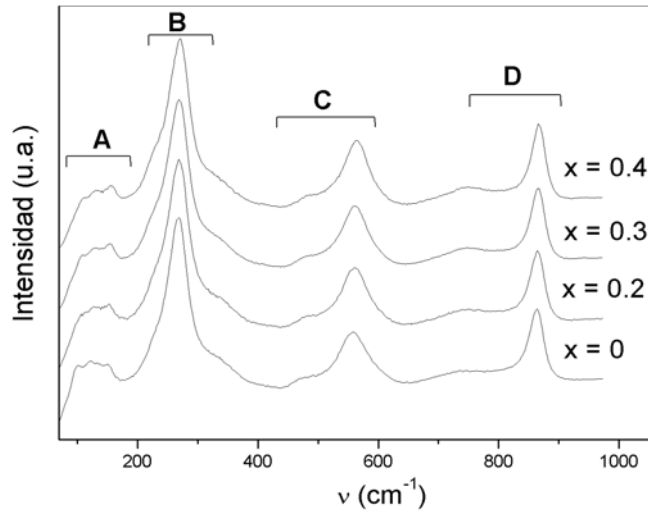


Figura 7.53. Espectros Raman de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.2, 0.3, \text{ y } 0.4$.

La zona A, asociada con la vibración del catión en posición A de la capa pseudo-perovskita, muestra cambios en el espectro de la fase con $x = 0.2$, frente al de la fase sin dopar. La banda señalada en la Figura 7.54a, disminuye su intensidad y se desplaza a frecuencias mayores, lo que implica que parte del Dy(III) comienza incorporándose en la posición A del bloque pseudo-perovskita, provocando el desplazamiento de la banda a frecuencias mayores;

luego los cationes Dy(III) se incorporan en la capa $[M^*_2O_2]$, para después volver a la posición A, disminuyendo su intensidad y desplazando la banda. El espectro de la fase $x = 0.3$ presenta esta banda desplazada frente al de la composición $x = 0.2$, por lo que el Dy(III) sigue incorporándose a la posición A de la capa pseudo-perovskita, y lo mismo ocurre en la fase con $x = 0.4$. En las otras zonas (**B**, **C** y **D**), el desplazamiento de las bandas principales de los espectros únicamente confirma la incorporación del catión Dy en la red.

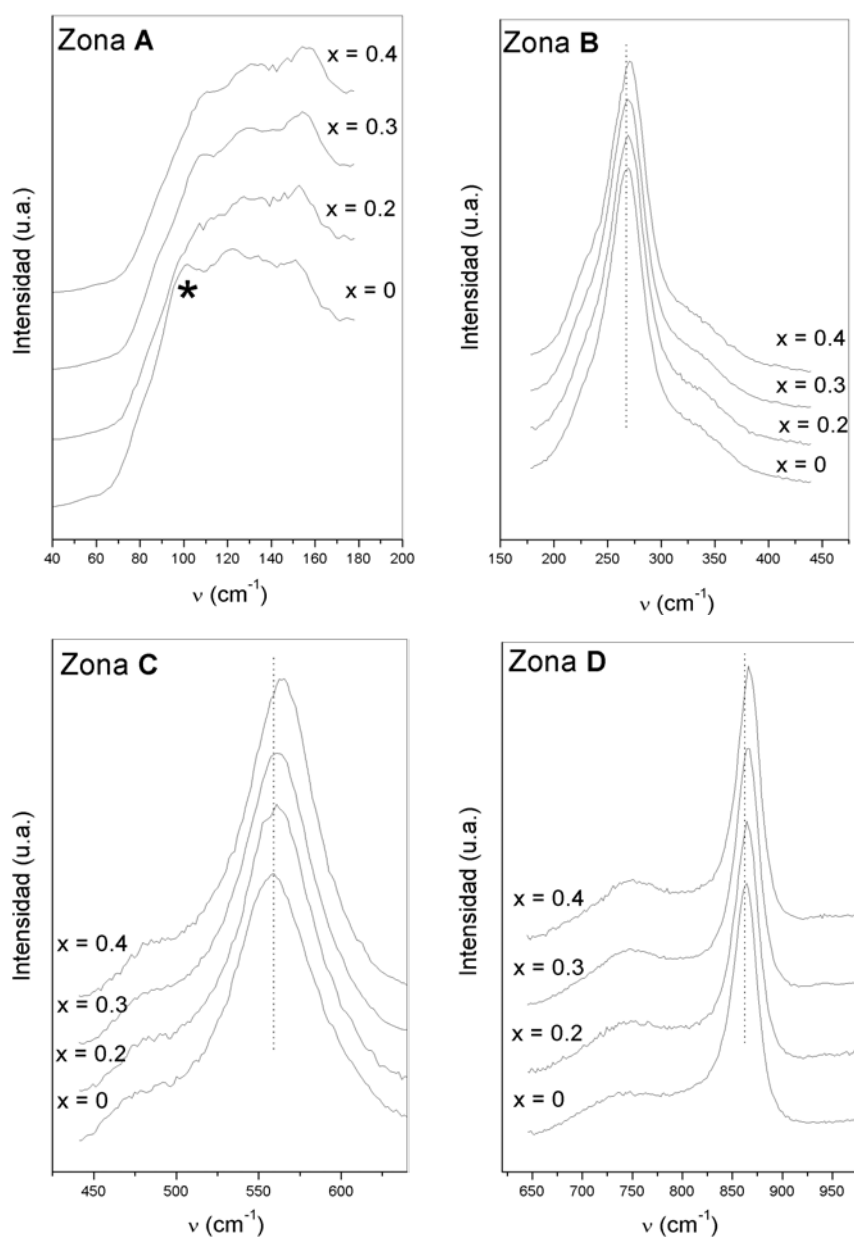


Figura 7.54. Espectros Raman separados por zonas: **A**, **B**, **C** y **D**, de las fases de la solución sólida $Bi_{4-x}Dy_xSrTi_4O_{15}$ con $x = 0, 0.2, 0.3$ y 0.4 .

7.9. $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$)

Se estudia la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 .

7.9.1. Activación mecanoquímica

Los precursores activados resultan ser amorfos a la DRX. En la Figura 7.55 se muestran los comportamientos térmicos de las composiciones con $x = 0.1$ y 0.4 . Las curvas de ATD presentan dos picos exotérmicos y uno endotérmico que corresponden a la formación de una fase tipo fluorita, una tipo Aurivillius y la eliminación del CO_2 , respectivamente. La eliminación de masas más pronunciada del TG coincide con el pico endotérmico y está asociada a la descomposición del SrCO_3 .

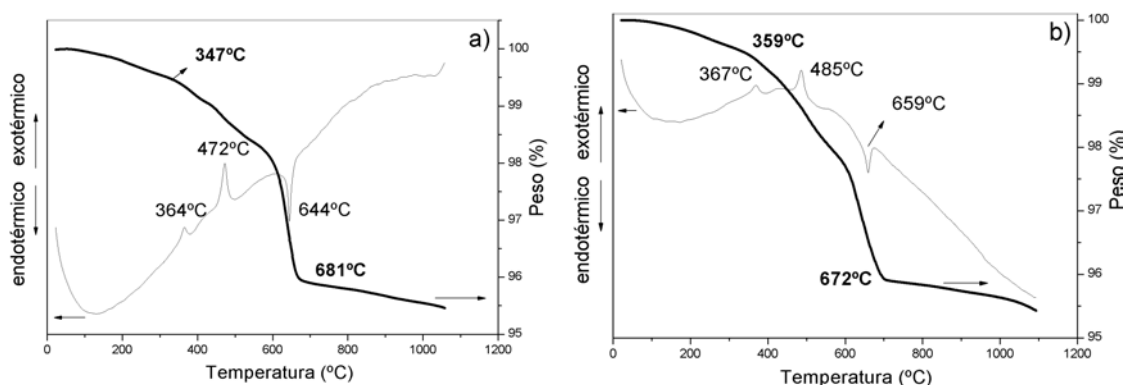


Figura 7.55. Curvas de los análisis térmicos, TG y ATD, de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.1$ y b) $x = 0.4$.

Los diagramas de DRX de los tratamientos térmicos no acumulativos realizados permiten obtener las fases con $x = 0.1$ y 0.2 puras; sin embargo, en el caso de los óxidos con $x = 0.3$ y 0.4 se distinguen fases secundarias, es decir, no es posible aislar fases tipo Aurivillius puras para estas composiciones. En la Tabla 7.20 quedan recogidas las temperaturas necesarias para obtener las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0.1$ y 0.2 puras y con máxima cristalinidad.

Tabla 7.20. Resultados del estudio de los precursores activados de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) tratados a diferentes temperaturas. Temperatura mínima a la que la fase dopada es pura (tratamiento de 1h). Tratamiento empleado para obtener la fase dopada con mayor cristalinidad (12h).

| x | T^a mínima fase pura ($^{\circ}\text{C}$) | T^a máxima cristalinidad |
|-----|---|----------------------------|
| 0.1 | 800 | 800 |
| 0.2 | 800 | 850 |

7.9.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red

Las fases con $x = 0.1$ y 0.2 son únicas y cristalinas, en cambio, el precursor de composición $x = 0.3$ tratado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ no conduce a una fase única, pues en el difractograma se distinguen restos de reactivo inicial Er_2O_3 (Figura 7.56).

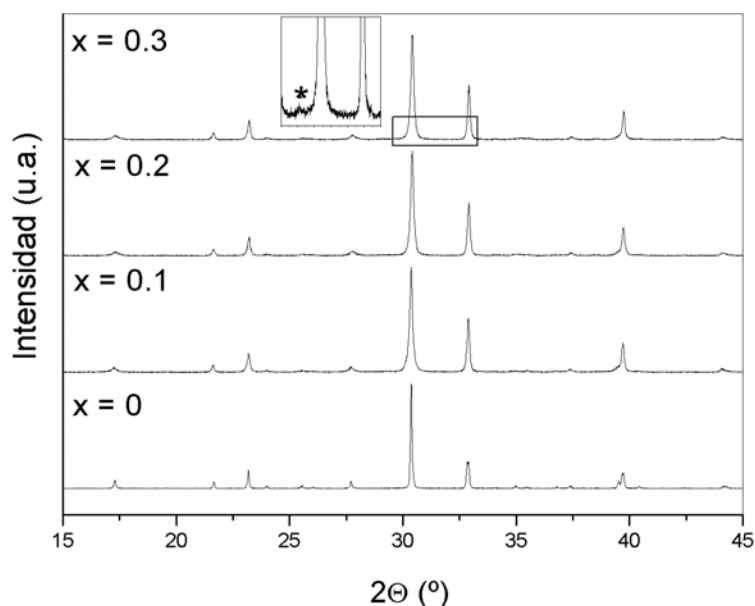


Figura 7.56. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 0.3$, entre 15 y $45\text{ }^{\circ}2\theta$. (* = Er_2O_3).

En la Figura 7.57a se observa cómo los desplazamientos de las líneas de difracción son pequeños, lo que puede deberse a la poca cantidad del Er(III) que admite la estructura. No obstante, la evolución de las familias de planos donde únicamente están implicados los índices h y k muestran cómo los parámetros a y b tienden a igualarse, lo que implica una disminución de la ortorrombicidad (Figura 7.57b-c).

Los parámetros reticulares se obtienen a partir de los diagramas de DRX de mayor cristalinidad. La evolución de los mismos muestra la comentada tendencia de los parámetros a y b a igualarse. El eje c aumenta siguiendo un comportamiento irregular al incorporarse Er(III) (Figura 7.58 y Tabla 7.21), a diferencia de lo encontrado para los cationes anteriores. Esta diferencia, probablemente se deba a la posición en la que se incorpora el catión Er(III) . La espectroscopía Raman podría clarificar el comportamiento de estas fases, sin embargo, el Er(III) presenta una señal de fluorescencia tan intensa que enmascara la señal del Raman, con lo que la ubicación del Er(III) incorporado a la red sólo se puede calcular a partir de los datos de DRX.

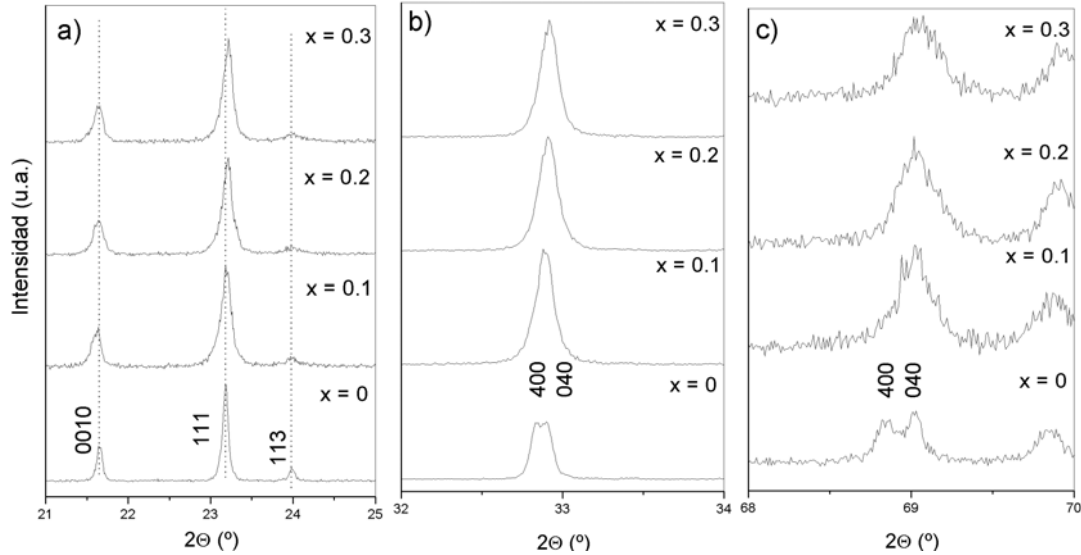


Figura 7.57. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 0.3$, entre a) 21 y 25 $^{\circ}2\theta$, b) 32 y 34 $^{\circ}2\theta$ y c) 68 y 70 $^{\circ}2\theta$.

En la soluciones sólidas descritas, el único caso en que el eje c aumenta su tamaño con valores de x bajos, es cuando se incorpora La(III) a la estructura, en las composiciones entre $x = 0.2$ y 0.3 . Sin embargo, la marcada diferencia de radios iónicos¹⁸⁶ entre el Er(III) , La(III) y Bi(III) , hace que el razonamiento para la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ no sea directamente extrapolable a la $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$. No obstante, y dada la poca capacidad del catión que nos ocupa para introducirse en la estructura tipo Aurivillius, es muy probable que siga un comportamiento análogo a los otros cationes de tierras raras, situándose en primer lugar en la capa pseudo-perovskita y luego, en muy poca medida, en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$. Finalmente, el último incremento del eje c surge en la composición $x = 0.3$, es decir, la composición que marca el límite de dopado de la solución sólida. Este último efecto es, aunque en menor escala, el aumento brusco del eje c , al igual que en las anteriores soluciones sólidas.

Tabla 7.21. Parámetros reticulares de las fases dopadas puras de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0, 0.1$ y 0.2 .

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | volumen (Å ³) |
|-----|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 0 | 5.4476(5) | 5.4406(5) | 41.006(3) | 1215.3(3) |
| 0.1 | 5.4379(5) | 5.4379(5) | 41.040(4) | 1213.6(3) |
| 0.2 | 5.4379(7) | 5.4379(7) | 40.979(5) | 1211.8(4) |

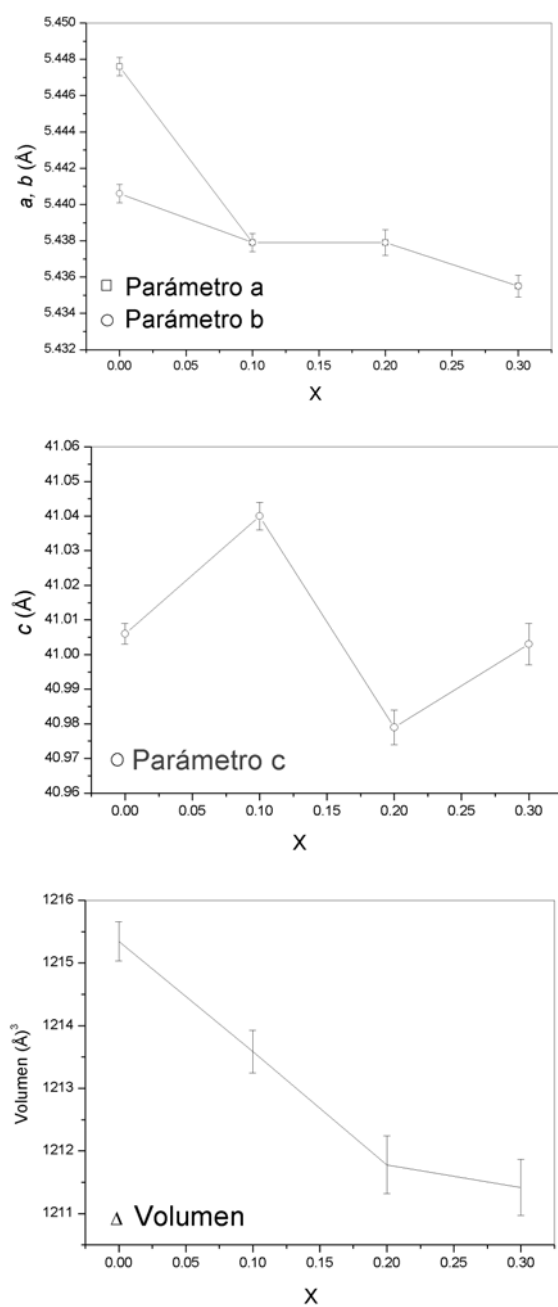


Figura 7.58. Parámetros reticulares a , b y c y el volumen de red de $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para las composiciones con $x = 0, 0.1, 0.2$ y 0.3 .

La densidad experimental de las fases obtenidas se muestra en la Tabla 7.22, y disminuye al aumentar el valor de x .

Tabla 7.22. Valores de las densidades para las fases tipo Aurivillius que componen la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

| x | Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) |
|-----|--|
| 0 | 7.279(8) |
| 0.1 | 7.30(2) |
| 0.2 | 6.92(2) |

7.10. $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$)

La solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ presenta el rango más estrecho de todas las estudiadas, puesto que el catión Yb(III) es el que tiene un menor radio iónico. Las composiciones estudiadas son $x = 0.1$ y 0.2 .

7.10.1. Activación mecanoquímica

Los reactivos iniciales, sometidos a un tratamiento mecánico en un mortero planetario durante 12 horas, son amorfos según DRX. Los precursores activados presentan el comportamiento térmico esperado (Figura 7.59). Las curvas de ATD muestran dos picos exotérmicos y uno endotérmico, que aparecen a mayores temperaturas al aumentar el valor de x . El camino de reacción atraviesa la formación de una fase intermedia tipo fluorita y, posteriormente, se forma la fase tipo Aurivillius. El pico endotérmico aparece a la misma temperatura que la pérdida de masa principal en la curva de TG, es decir, ambos están asociados a la eliminación de CO_2 que proviene de la descomposición del SrCO_3 .

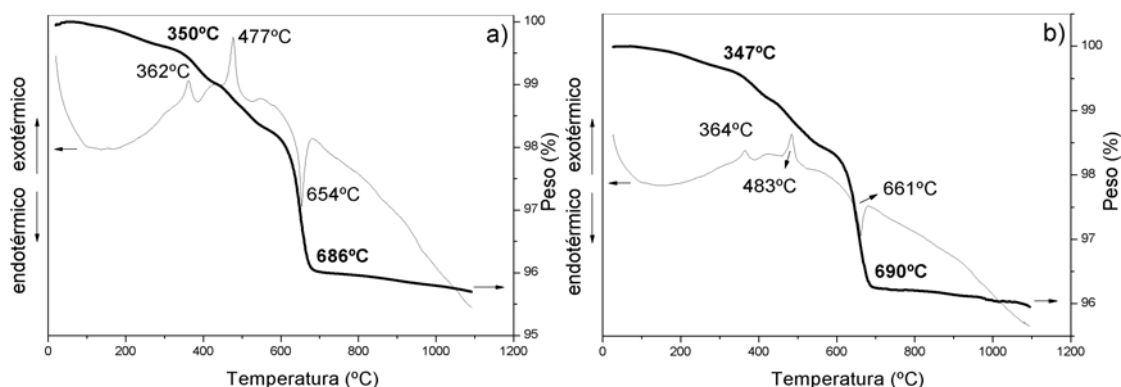


Figura 7.59 Curvas de los análisis térmicos, TG y ATD, de los precursores activados para la síntesis de $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con a) $x = 0.1$ y b) $x = 0.2$.

Los precursores se someten a diversos tratamientos térmicos para obtener las fases puras y cristalinas. Sin embargo, tan solo la fase con $x = 0.1$ se aísla. En el caso de la composición con $x = 0.2$ la muestra obtenida está formada por una fase tipo Aurivillius y una secundaria que resultan ser el óxido de iterbio de partida.

7.10.2. Estudio de las fases. Determinación de los parámetros de red

La Figura 7.60 muestra los diagramas de DRX de la fase $\text{Bi}_{3.9}\text{Yb}_{0.1}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ y la composición con $x = 0.2$, que presenta restos identificables de Yb_2O_3 .

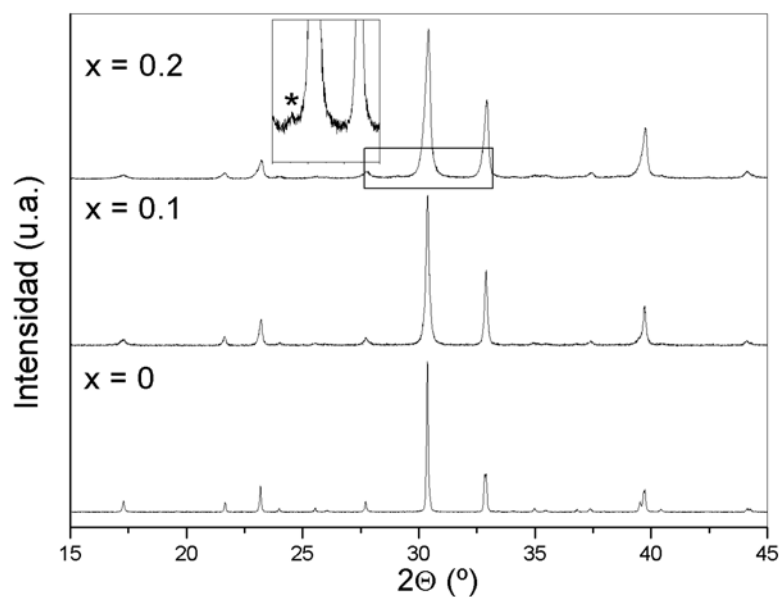


Figura 7.60. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 0.2$, entre 15 y $45^\circ 2\theta$. (* = Yb_2O_3).

La proporción de Yb(III) incorporada en la muestra es tan pequeña que no se observa un desplazamiento claro en los picos referidos al eje c . En cambio, los que corresponden a los ejes a y b revelan que ambos tienden a igualarse (Figura 7.61).

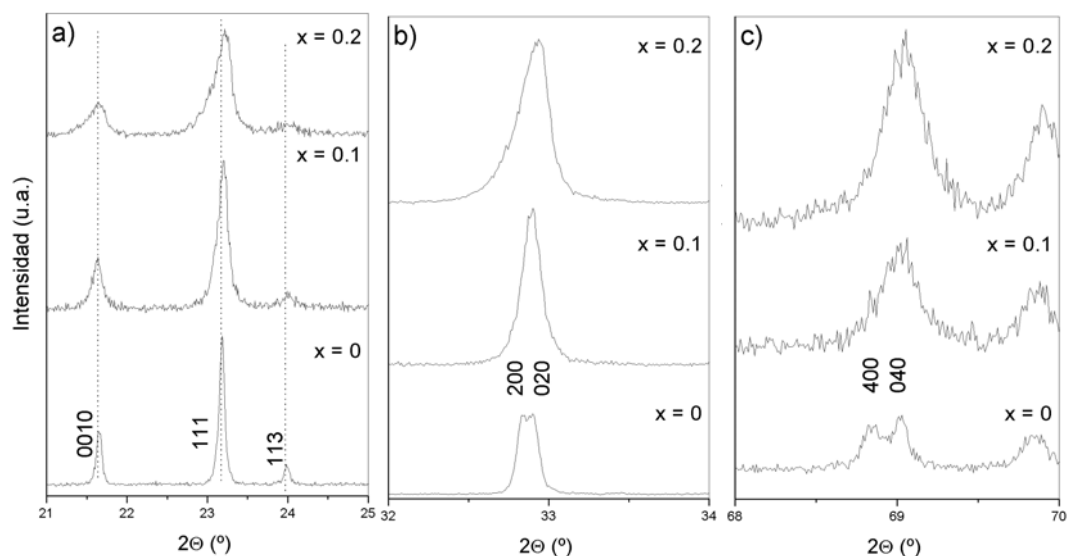


Figura 7.61. Diagramas de DRX de las composiciones de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $0 \leq x \leq 0.2$, entre a) 21 y 25 °2 Θ , b) 32 y 34 °2 Θ y c) 68 y 70 °2 Θ .

La evolución de los parámetros es similar a la solución sólida con Er(III). Los cationes Yb(III) influyen de tal forma que a y b se asemejan, reduciendo su tamaño; y c aumenta, para luego disminuir (Figura 7.62 y Tabla 7.23). El comportamiento del parámetro c aporta información acerca de la posición que ocupan los cationes Yb(III) en la fase con $x = 0.1$, la cual se confirma por espectroscopía Raman.

Tabla 7.23. Parámetros reticulares de las fases puras de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0$ y 0.1.

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | volumen (Å ³) |
|-----|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 0 | 5.4476(5) | 5.4406(5) | 41.006(3) | 1215.3(3) |
| 0.1 | 5.4410(7) | 5.4381(7) | 41.029(6) | 1214.0(5) |

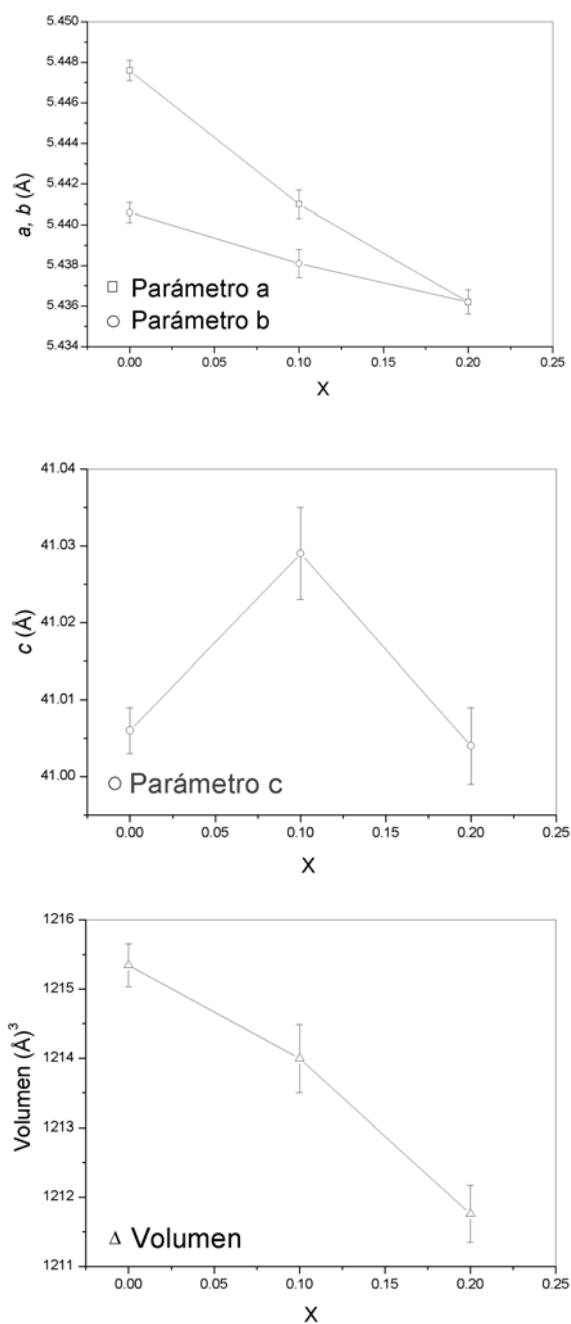


Figura 7.62. Parámetros reticulares a , b y c y el volumen de red de $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para las composiciones con $x = 0, 0.1$ y 0.2 .

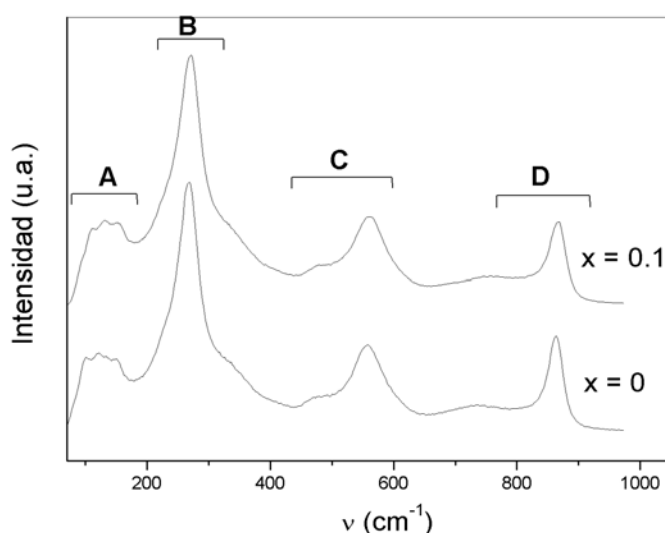
La densidad de la fase con $x = 0.1$ es menor que la de la fase sin dopar, el mismo efecto que el observado con el resto de tierras raras, debido al menor peso atómico del Yb frente al Bi (Tabla 7.24).

Tabla 7.24. Valores de las densidades de las fases tipo Aurivillius que componen la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$.

| x | Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) |
|-----|--|
| 0 | 7.279(8) |
| 0.1 | 7.25(4) |

7.10.3. Espectroscopía Raman

La comparación de los espectros Raman de la fase con $x = 0.1$ y sin dopar, muestra sutiles diferencias que explican la variación de tamaño que se produce en el eje c . Todas las bandas del espectro se asocian a una fase tipo Aurivillius (Figura 7.63).

**Figura 7.63.** Espectros Raman de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0$ y 0.1 .

El espectro Raman de la fase $\text{Bi}_{3.9}\text{Yb}_{0.1}\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ presenta una banda en la zona A que se desplaza a frecuencias mayores y reduce ligeramente su intensidad (Figura 7.64a). El hecho de que la banda se desplace indica que el catión Yb(III) se incorpora a la posición A de la capa pseudo-perovskita y su pérdida de intensidad indica que también lo hace en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$. Por otro lado, el aumento de tamaño que se observa en el parámetro c muestra que el Yb(III) se introduce en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$, en concordancia con lo anterior. De manera que en la fase $x = 0.1$ los cationes Yb(III) se encuentran en ambas capas. En las zonas B, C y D de los espectros, el ligero desplazamiento de las bandas corrobora que el Yb(III) se incorpora a la estructura. Se ha comprobado que la fase con $x = 0.2$ no se forma como fase única, de forma que el límite de dopado se encuentra entre 0.1 y 0.2 .

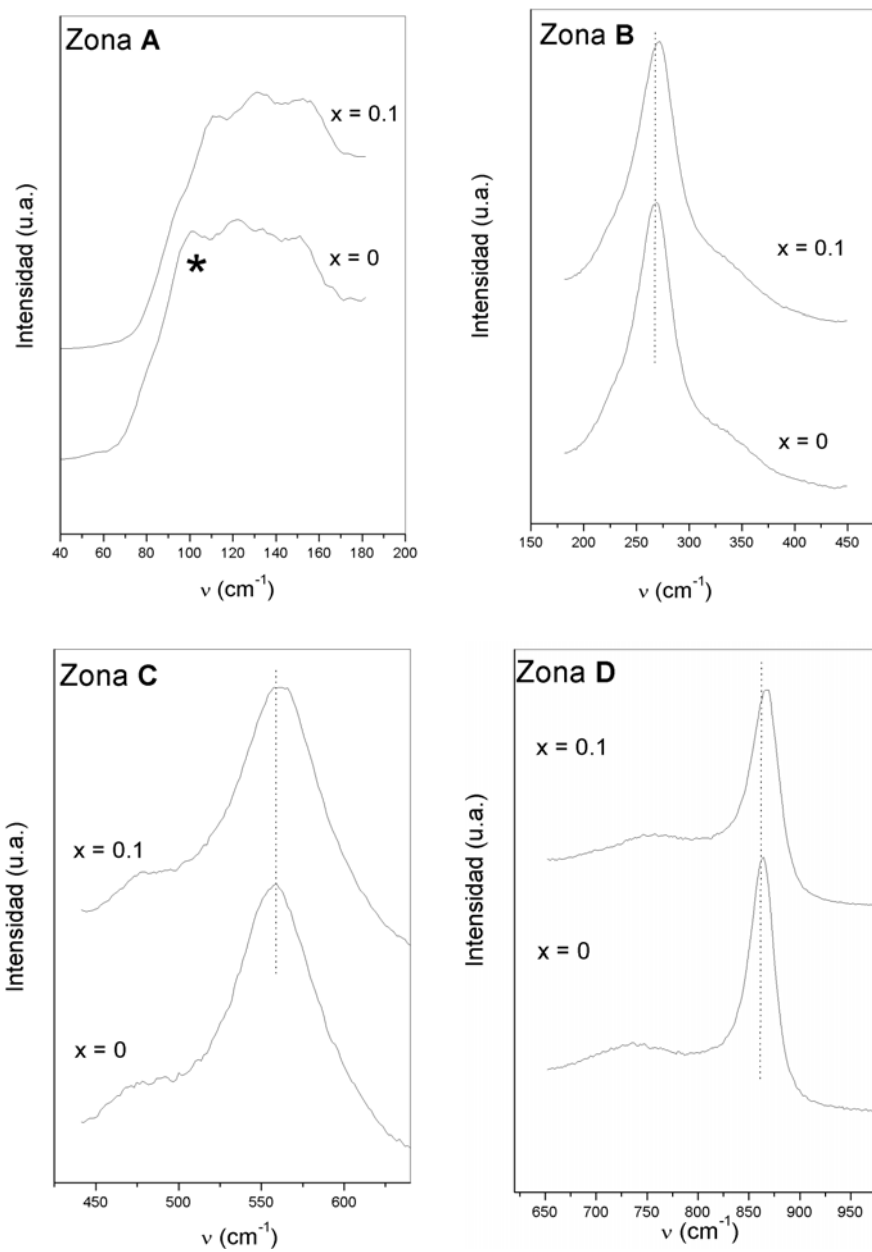


Figura 7.64. Espectros Raman separados por zonas: **A**, **B**, **C** y **D**, de las fases de la solución sólida $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ con $x = 0$ y 0.1 .

7.11. Comportamiento e influencia de los distintos cationes a lo largo de la Tabla Periódica

Todas las soluciones sólidas $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ estudiadas ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb}$) presentan un valor de x por encima del cual la estructura tipo Aurivillius ya no admite más cationes de tierra rara en la red. El límite de dopado se determina mediante un estudio de los parámetros reticulares y fases secundarias presentes en las muestras. En el caso concreto de estos sistemas, la formación de fases secundarias detectadas por DRX determina el valor máximo de x , ya que los parámetros reticulares en las series preparadas no cesan de evolucionar, al menos en la mayor parte de las soluciones sólidas. Atendiendo a este criterio, los límites de cada una de las soluciones sólidas son recogidos en la Tabla 7.25.

Tabla 7.25. Límites de dopado para las soluciones sólidas $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb}$)

| R | Límite de dopado |
|----|------------------|
| La | $x < 1.7$ |
| Pr | $x < 1.3$ |
| Nd | $x < 1.1$ |
| Sm | $x < 1.0$ |
| Gd | $x < 0.7$ |
| Dy | $x < 0.5$ |
| Er | $x < 0.3$ |
| Yb | $x < 0.2$ |

La cantidad de tierra rara incorporada en cada sistema disminuye al avanzar en la Tabla Periódica, es decir, el valor de x es menor cuanto más se reduce el tamaño del catión. En la Figura 7.65 se representa el límite a partir del cual la solución sólida ya no admite más cationes en la red, frente al radio iónico del catión R(III) , en coordinación 12 (posición A de la perovskita). Como puede apreciarse, se sigue un comportamiento prácticamente lineal, con un valor de $r = 0.991$.

Como cabría esperar, se observa que la sustitución de los cationes es más fácil cuanto más similares sean los tamaños del sustituido Bi(III) y sustituyentes. Esta conclusión se puede explicar en función del factor de tolerancia de Goldschmidt (t) para las perovskitas, que relaciona los radios iónicos de los cationes A, B y O que forman la red.

El rango del factor de tolerancia en las soluciones sólidas estudiadas es estrecho, siendo más crítico cuando los radios iónicos del Bi(III) y R(III) se distancian (Tabla 7.26).

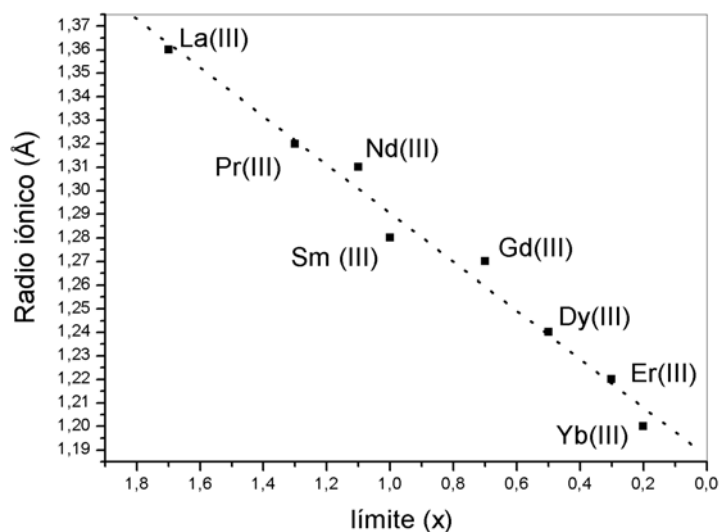


Figura 7.65. Relación entre el valor límite de x en las soluciones sólidas $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, frente al radio iónico del catión R(III) .

Tabla 7.26. Factores de tolerancia de Goldschmidt (t) de las soluciones sólidas estudiadas $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, para los valores límites de x .

| R^{3+} | x | t |
|-----------------|-----|--------|
| Bi | 0 | 0.973 |
| La | 1.6 | 0.981 |
| Pr | 1.3 | 0.973* |
| Nd | 1.0 | 0.972 |
| Sm | 0.9 | 0.969 |
| Gd | 0.6 | 0.970 |
| Dy | 0.4 | 0.970 |
| Er | 0.2 | 0.971 |
| Yb | 0.1 | 0.972 |

*: El radio iónico de Bi(III) y Pr(III) es igual.

La incorporación de las tierras raras en todas las composiciones provoca el mismo efecto en la estructura. La evolución de los parámetros reticulares muestra como a y b tienden a igualarse, es decir, se tiende a la tetragonalidad, y el parámetro c sufre cambios más importantes, siempre con la tendencia a disminuir el valor.

De todos los cationes estudiados, el La(III) es el que puede incorporarse en la red en mayor proporción, hasta valores de x menos y próximos a 1.7. La estabilidad de la red viene determinada, en parte, por la presencia del par de electrones libres que presenta el Bi(III) . El catión La(III) , aunque de igual tamaño que el Bi(III) , es esférico, es decir, no tiene pares de electrones libres, por lo que en ningún caso va a poder incorporarse en un 100 %,

particularmente a la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$, formando una estructura tipo Aurivillius. De nuevo, se observa la importancia de los pares de electrones del catión Bi(III).

7.12. Conclusiones finales

En este Capítulo, se recogen los resultados de la síntesis de la fase tipo Aurivillius $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$, dopada con tierras raras, por activación mecanoquímica, método por el que no se había estudiado hasta el momento.

La gran mayoría de las fases estudiadas no están descritas aún en la literatura, los sistemas nuevos son:

$\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x \leq 1.2$), $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 1$), $\text{Bi}_4\text{Gd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 0.7$), $\text{Bi}_{4-x}\text{Dy}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 0.5$), $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 0.3$) y $\text{Bi}_{4-x}\text{Yb}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($0 < x < 0.2$).

Tan sólo las soluciones sólidas $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ para $x < 1.2$ y $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ han sido previamente publicadas^{51,53,172,199,205}.

Una de las cuestiones que se intenta resolver con el trabajo descrito en este Capítulo es la problemática de la posición que ocupa en la red el catión R(III), al sustituir al Bi(III), el cual se encuentra en las dos capas de la estructura tipo Aurivillius. El conflicto para conocer en cuál de los bloques se encuentra la tierra rara se puede resolver mediante la espectroscopía Raman y el estudio de la evolución de los parámetros reticulares. Así, los cationes en las composiciones con valores de x bajos se incorporan en primer lugar a la posición A de la pseudo-perovskita, posteriormente a la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$, obligando a un reajuste estructural entre las capas pseudo-perovskita y $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$. Una vez que dicho reajuste se produce, parece que el catión R(III) vuelve a tener preferencia para introducirse en dicha posición A. La primera incorporación en la capa pseudo-perovskita se refleja en el desplazamiento a frecuencias mayores que sufre la banda situada entre 80 y 130 cm^{-1} del espectro Raman (zona A), la incorporación a la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$ no muestra desplazamiento alguno de la banda, y finalmente, la reincorporación a la posición A implica un nuevo desplazamiento de esa banda a frecuencias mayores, siempre acompañado de una reducción importante en la intensidad. Existe un límite a partir del cuál la estructura Aurivillius no admite más cationes de tierras raras en la posición A, de forma que éstos deben situarse en la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$, lo que produce un gran desajuste entre las capas, con la destrucción final del esqueleto básico tipo Aurivillius. Este efecto no se distingue por espectroscopía

Raman, sino que se manifiesta en el brusco aumento del parámetro c , unido a la aparición de una fase secundaria.

El ajuste entre las capas es más fácil cuando se introducen cationes de tamaños similares en la estructura, por eso el límite de dopado en las soluciones sólidas es más bajo al avanzar en la Tabla Periódica, es decir, al disminuir el radio iónico del catión sustituyente.

Finalmente, se estudia el factor de tolerancia de cada una de las fases y se concluye que el valor de t para las fases Aurivillius con $n = 4$ se encuentra próximo a $t = 0.97$, como ocurre en la fase $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ sin dopar.

8. Resumen y conclusiones generales de la Tesis

En el presente trabajo “Sustituciones isomórficas en fases tipo perovskita en capas. Síntesis por métodos mecanoquímicos, caracterización estructural y procesado de materiales”, se describe la síntesis de fases tipo Aurivillius mediante dos rutas diferentes: el método de estado sólido y la activación mecanoquímica. El camino de formación de las fases preparadas por los distintos métodos es diferente, y queda evidenciada la mejoría en las condiciones de síntesis por el segundo método, la mecanoactivación.

En el método mecanoquímico, los reactivos iniciales se someten a un tratamiento mecánico y, posteriormente, el precursor obtenido se trata térmicamente. Los precursores activados descritos en la Memoria son amorfos según la DRX, aunque en algunos se distinguen trazas de reactivos iniciales, y en ningún caso se produce la mecanosíntesis. El tamaño de partícula del polvo así obtenido es nanométrico, lo que supone grandes ventajas para el procesado posterior de cerámicas, con la probable mejora de las propiedades.

Con respecto al tratamiento mecánico, se han empleado dos tipos de dispositivos para la síntesis de las fases por activación mecanoquímica: mortero planetario y mortero vibratorio. Los resultados muestran que el mortero planetario es más rápido y eficaz que el vibratorio.

Atendiendo al tiempo de molienda empleado, los resultados obtenidos ponen de manifiesto el aumento de la reactividad que la mecanoactivación provoca en los reactivos iniciales: (i) El camino de formación de las fases tipo Aurivillius a partir de aquellos precursores preparados durante tiempos cortos de molienda implica el paso por una etapa intermedia. Los reactivos activados calentados a 350-400 °C dan lugar a una fase intermedia, tipo fluorita, que al incrementar la temperatura se transforma, para formar las fases tipo Aurivillius. (ii) En cambio, en aquellos precursores activados durante tiempos largos de molienda, las etapas de reacción no implican la formación de ninguna fase intermedia. Al calentar los precursores se forman directamente las fases tipo Aurivillius.

Todos los óxidos cuyo estudio se recoge en esta Memoria pertenecen al tipo estructural llamado “Aurivillius”, caracterizado por presentar una estructura constituida por el apilamiento de dos bloques perfectamente diferenciados: $[M^*_2O_2]$ y $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$. A lo largo del trabajo se han realizado sustituciones en las posiciones M^* , A y B, así como variaciones en el valor de n (espesor del bloque $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$).

Del estudio de la influencia de n se concluye que la fase es más difícil de preparar cuanto mayor es n . A valores de n altos la temperatura de formación y los tiempos de reacción requeridos son mayores y, además, se tiende a formar intercrecimientos.

Las fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 3$) y $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ ($n = 4$) se obtienen por el método de la mecanoactivación a menores temperaturas y tiempos de reacción más cortos que los empleados por el método convencional. La fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($n = 5$), sintetizada por mecanoactivación, no da lugar a los problemas de pérdida de estequiometría y descomposición que surgen en la reacción de estado sólido. Sin embargo, la fase $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ ($n = 6$) no se obtiene como fase única, sino que da lugar a intercrecimientos de fases con diferentes valores de n , entre los que se distingue la fase con $n = 6$ mediante microscopía electrónica de alta resolución HRTEM. Este hecho ya constituye un avance, puesto que dicha fase con $n = 6$ no había sido previamente detectada, al utilizar otros métodos de síntesis.

Las sustituciones isomórficas se realizan en las fases tipo Aurivillius $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ ($n = 3$) y $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{SrTi}_4\text{O}_{13}]$ ($n = 4$).

Mediante el método de activación mecanoquímica se consigue incorporar, por primera vez, el catión Te(IV) a la capa $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ de una fase tipo Aurivillius con $n = 3$, sintetizando las fases nuevas: $[\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{O}_2][\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}]$ con $x \leq 0.2$, lo que implica que la capa $[\text{M}^*_2\text{O}_2]$ no es inalterable. Además, puesto que los radios iónicos de los cationes son diferentes, se pone de manifiesto la importancia del par de electrones libre para la estabilización de dicho bloque.

Para demostrar la sustitución del catión en la posición B de la capa pseudo-perovskita, el Ti(IV) se sustituye por un catión isovalente: Hf(IV), en las fases con $n = 3$ y 4. La síntesis de las fases $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Hf}_x\text{O}_{10}]$ y $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{SrTi}_{4-x}\text{Hf}_x\text{O}_{13}]$ no está descrita en la literatura, y sólo se pueden obtener por mecanoactivación. El grado de dopado de estas fases es relativamente bajo ($x \leq 0.2$), lo que indica la dificultad de incorporar cationes en estas fases cuando el tamaño de los radios iónicos es diferente, a pesar de que se encuentren en el mismo estado de oxidación.

El catión Bi(III) de la fase $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Bi}_2\text{SrTi}_4\text{O}_{12}]$ ($n = 4$) se sustituye por tierras raras R(III), donde R = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb. El Bi(III) se encuentra en los dos bloques y por medio de un estudio mediante espectroscopía Raman, se concluye que todos los cationes R(III) se incorporan en ambas capas. Las temperaturas de síntesis de las fases de las soluciones sólidas $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ son tanto más bajas cuanto menor es el radio iónico del catión R(III), el cual disminuye al aumentar su número atómico. Además, el grado de sustitución, x , varía de forma prácticamente lineal con el radio iónico del catión de la tierra rara.

El límite de dopado de todas las sustituciones realizadas está de acuerdo con el valor del factor de tolerancia de Goldschmidt (t) para las perovskitas. En el caso de las fase con $n = 3$ dicho valor de t se encuentra alrededor de 0.95 y para $n = 4$ de 0.97.

El procesado de las cerámicas a partir de precursores mecanoactivados permite obtener cerámicas a temperaturas de sinterización relativamente bajas, con densificaciones del 90 % o superiores, consiguiéndose así un control sobre el tamaño de grano. La morfología de las partículas nanométricas del precursor mecanoactivado es equiaxial, y durante la sinterización crecen al azar, sin orientación cristalográfica preferente, es decir, las cerámicas no presentan texturación.

Las medidas eléctricas realizadas sobre las cerámicas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_4\text{SrTi}_4\text{O}_{15}$ y $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ muestran que las propiedades eléctricas de los materiales preparados a partir de precursores mecanoactivados no se modifican, en función de la ruta de preparación. De todos los factores tenidos en cuenta en la preparación del precursor cerámico, el más determinante es el tipo de mortero empleado. Las cerámicas procesadas a partir de precursores obtenidos en uno vibratorio frente a las del planetario, presentan mayor permitividad dieléctrica, ya que el tamaño de grano es mayor, efecto que también se refleja en las medidas piezoeléctricas (d_{33}).

En resumen, con el trabajo recogido en esta Memoria, se demuestran las ventajas del uso del método de la activación mecanoquímica, en la síntesis de nuevos óxidos tipo perovskita en capas, así como de la utilización de los precursores obtenidos tras el tratamiento mecánico para el procesado de materiales cerámicos.

Con respecto a los futuros trabajos, en esta Memoria se ha resuelto el problema de la síntesis de este tipo de materiales, así como la influencia de los factores más importantes que repercuten en la preparación de las cerámicas. Sin embargo, aún queda por estudiar las propiedades eléctricas de algunos de los materiales preparados. De todo ellos, los más interesantes son los óxidos dopados con tierras raras, ya que publicaciones recientes¹⁹⁵⁻²⁰⁰ muestran las mejoras que presentan las propiedades eléctricas de materiales similares a los aquí descritos. En consecuencia se prevé una mejoría notable en las propiedades de las soluciones sólidas con tierras raras detalladas en esta Memoria que no han sido estudiadas hasta ahora.

No sólo las propiedades, sino que también el procesado de las cerámicas puede ser objeto de un estudio futuro. En otras publicaciones recientes⁷⁴, mediante la sinterización por

Spark Plasma Sintering se consiguen obtener cerámicas monofásicas, extraordinariamente densas, con granos nanométricos y propiedades muy superiores a las obtenidas por el método clásico. Este método de procesado podrá ser aplicado a los materiales tipo Aurivillius.

Son posibles muchas otras sustituciones en las fase tipo Aurivillius, y la variedad de los distintos métodos de procesado de materiales cerámicos es muy grande²⁰⁷. La temática iniciada en esta Tesis abre numerosos puntos para líneas de investigación futuras, tanto básicas como aplicadas.

9. Bibliografia

- ¹ <http://mineral.galleries.com/minerals/oxides/perovski/perovski.htm>
- ² L. Smart, E. Moore, *Química del estado sólido*, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. Pág. 148, **1992**.
- ³ A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5th Ed. Oxford Science Publications. **1984**.
- ⁴ A. R. West, *Basic solid state chemistry*, Ed. John Wiley & Sons. **1984**.
- ⁵ H. D. Megaw, *Crystal structures, a working approach*, Ed. Saunders. Pág. 216 y 290, **1973**.
- ⁶ V. M. Goldschmidt, *Geochemische verteilungsgesetze der elemente*, Norske Vidensk. Akad. 2, 8, **1926**.
- ⁷ M. Itoh, *Effect of ordering on the properties in perovskite-related bulk crystal*, Proc. First Symposium on Atomic-Scale Surface and Interface Dynamics. **1997**.
- ⁸ S. N. Ruddlesden, P. Popper, *New compounds of the K_2NiF_4* , Acta Cryst. 10, 538, **1957**.
- ⁹ S. N. Ruddlesden, P. Popper, *The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure*, Acta Cryst. 11, 54, **1958**.
- ¹⁰ A. J. Jacobson, J. W. Johnson, J. T. Lewandowski, *Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers : synthesis and intercalation reactions of $K[Ca_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}]$* , Inorg. Chem. 24, 3727, **1985**.
- ¹¹ M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, *Nouvelles familles de phases $M^I M^{II}_2 Nb_3 O_{10}$ a feuillets perovskites*, Mater. Res. Bull. 16, 1429, **1981**.
- ¹² B. Aurivillius, *Mixed bismuth oxides with layer lattices. II. Structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$* , Arkiv Kem. 2, 499, **1949**.
- ¹³ B. Aurivillius, *Mixed bismuth oxides with layer lattices. III. Structure of $BaBi_4Ti_4O_{15}$* , Arkiv Kem. 24, 519, **1950**.
- ¹⁴ A. Castro, *Óxidos con estructura tipo perovskita laminar: síntesis, características estructurales y propiedades eléctricas*, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 41, 45, **2002**.
- ¹⁵ P. Millán, A. Castro, J. B. Torrance, *The first doping of lead²⁺ into the bismuth oxide layers of the Aurivillius*, Mat. Res. Bull. 28, 117, **1993**.
- ¹⁶ E. C. Subbarao, *Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure*, J. Am. Ceram. Soc. 45, 166, **1962**.
- ¹⁷ J. Tellier, Ph. Boullay, M. Manier, D. Mercurio, *A comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics $CaBi_4Ti_4O_{15}$ and $BaBi_4Ti_4O_{15}$* , J. Solid State Chem. 177, 1829, **2004**.
- ¹⁸ Ismunandar, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, Q. Zhou, B. J. Kennedy, Y. Kubota, K. Kato, *Structural studies of five layer Aurivillius oxides: $A_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$)*, J. Solid State Chem. 177, 4188, **2004**.
- ¹⁹ S. M. Blake, M. J. Falconer, M. Mc Creedy, P. Lightfoot, *Cation disorder in ferroelectric Aurivillius phases of the type $Bi_2ANb_2O_9$ ($A = Sr, Ba, Ca$)*, J. Mater. Chem. 7, 1609, **1997**.
- ²⁰ J. L. Pineda-Flores, E. Chavira, J. Reyes-Gasga, A. M. González, A. Huanosta-Tera, *Synthesis and dielectric characteristics of the layered structure $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ ($R = Pr, Nd, Gd, Dy$)*, J. Eur. Ceram. Soc. 23, 839, **2003**.
- ²¹ R. A. Armstrong, R. E. Newnham, *Bismuth titanate solid solutions*, Mater. Res. Bull. 7, 1025, **1972**.

-
- ²² N. V. Prasad, G. S. Kumar, *Magnetic and magnetoelectric measurements on rare-earth substituted five layered $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ compound*, J. Magnetism Magnetic Mater. 213, 349, **2000**.
- ²³ R. L. Withers, J. G. Thompson, A. D. Rae, *The crystal chemistry underlying ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, and Bi_2WO_6* , J. Solid State Chem. 94, 404, **1991**.
- ²⁴ C. H. Hervoches, A. Snedden, R. Riggs, S. H. Kilcoyne, P. Manuel, P. Lightfoot, *Structural behaviour of the four-layer Aurivillius phase ferroelectrics $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$* , J. Solid State Chem. 164, 280, **2002**.
- ²⁵ M. T. Montero, P. Millán, P. Durán-Martín, B. Jiménez, A. Castro, *Solid solutions of lead-doped bismuth layer of Aurivillius $n=2$ and $n=3$ oxides: structural and dielectric characterization*, Mater. Res. Bull. 33, 1103, **1998**.
- ²⁶ W. P. Lu, X. Y. Mao, X. B. Chen, *Dielectric loss study of oxygen vacancies and domain walls in $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{18}$ ceramics*, J. Appl. Phys. 95, 1973, **2004**.
- ²⁷ H. Kodama, F. Izumi, A. Watanabe, *New members of a family of layered bismuth compound*, J. Solid State Chem. 36, 349, **1981**.
- ²⁸ T. Hungria, A. B. Hungria, A. Castro, *Mechanosynthesis and mechanical activation processes to the preparation of the $\text{Sr}_2(\text{Sr}_{n-1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1})$ Ruddlesden-Popper family*, J. Solid State Chem. 177, 1559, **2004**.
- ²⁹ K. Muramatsu, M. Shimazu, J. Tanaka, S. Horiuchi, *High n -value phases in the complex bismuth oxides with layered structure, $\text{Bi}_2\text{CaNa}_{n-2}\text{NbO}_{3n+3}$* , J. Solid State Chem. 36, 179, **1981**.
- ³⁰ P. Duran, F. Capel, C. Moure, M. Villegas, J. F. Fernandez, J. Tartaj, A. C. Caballero, *Processing and dielectric properties of the mixed-layer bismuth titanate niobate $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ by the metal-organic precursor synthesis method*, J. Europ. Ceram. Soc. 21, 1, **2001**.
- ³¹ P. Duran, C. Moure, M. Villegas, J. Tartaj, A. C. Caballero, J. K. Fernandez, *Low-temperature synthesis of bismuth titanate niobate ($\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$) nanoparticles from a metal-organic polymeric precursor*, J. Am. Ceram. Soc. 83, 1029, **2000**.
- ³² C. N. Rao, *Intergrowth structures in inorganic solids: a new class of materials*, Bull. Matet. Sci. 7, 155, **1985**.
- ³³ T. Kikuchi, A. Watanabe, K. Uchida, *A family of mixed-layer type bismuth compounds*, Mater. Res. Bull. 12, 299, **1977**.
- ³⁴ E. C. Subbarao, *Crystal chemistry of mixed bismuth oxides layer-type structure*, J. Am. Ceram. Soc. 45, 166, **1962**.
- ³⁵ I. G. Ismailzade, V. I. Nesterenko, F. A. Mirishili, P. G. Rustamov, *X-ray and electrical studies of the system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3* , Soviet Phys. Crystal. 12, 400, **1967**.
- ³⁶ J. F. Dorrian, R. E. Newnham, D. K. Smith, *Crystal structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* , Ferroelectrics. 3, 17, **1971**.
- ³⁷ J. Gopalakrishnan, *Synthesis and structure of some interesting oxides of bismuth*, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci). 96, 449, **1986**.
- ³⁸ G. Nalini, T. N. G. Row, *Structure determination at room temperature and phase transition studies above T_c in $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$)*, Bull. Mater. Sci. 25, 275, **2002**.

- ³⁹ L. G. Van Uitert, L. Egerton, *Bismuth titanate. A ferroelectric*, J. Appl. Phys. 32, 959, **1961**.
- ⁴⁰ J. A. Deverin, *The dielectric properties of PbBi₄Ti₄O₁₅ ceramics*, Ferroelectrics. 19, 5, **1978**.
- ⁴¹ C. Jovalekic, Lj. Atanasoska, V. Petrovic, M. M. Ristic, *Sintering and characterization of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics*, J. Mater. Sci. 26, 3553, **1991**.
- ⁴² J. J. Shyu, C. C. Lee, *Sintering and properties of SrBi₂(Ta_{1-x}V_x)₂O₉ ceramics*, J. Mater. Sci. 38, 721, **2003**.
- ⁴³ Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kudo, *Ferroelectric properties of intergrowth Bi₄Ti₃O₁₂ - SrBi₄Ti₄O₁₅ ceramics*, Appl. Phys. Lett. 77, 3639, **2000**.
- ⁴⁴ M. Zhao, C. Wang, W. Zhong, J. Wang, H. Chen, *Ferroelectric, piezoelectric and pyroelectric properties of Sr_{1+x}Bi_{4-x}Ti_{4-x}Ta_xO₁₅ ceramics (x= 0 – 1)*, Appl. Phys. Lett. 41, 1455, **2002**.
- ⁴⁵ P. Durán-Martín, A. Castro, P. Millán, B. Jimenez, *Influence of Bi-site substitution on the ferroelectricity of the Aurivillius compound Bi₂SrNb₂O₉*, J. Mater. Res. 13, 2565, **1998**.
- ⁴⁶ S. Horiuchi, H. Nagata, T. Takenaka, *Piezoelectric properties of Sr₂Bi₄Ti₅O₁₈-Ca₂Bi₄Ti₅O₁₈ solid solution ceramics*, Ferroelectrics. 324, 3-9, **2005**.
- ⁴⁷ A. Castro, P. Millán, M. J. Martínez-Lope, J. B. Torrance, *Substitutions for Bi³⁺ into (Bi₂O₂)²⁺ layers of the Aurivillius (Bi₂O₂)(A_{n-1}B_nO_{3n+1}) oxides*, Solid State Ionics. 63-65, 897, **1993**.
- ⁴⁸ P. Durán-Martín, B. Jiménez, P. Millán, A. Castro, *Preparation, structural characterization and ferroelectric properties of compensated Te-doped n= 2 Aurivillius oxides ceramics*, J. Phys. Chem. Solid. 61, 1423, **2000**.
- ⁴⁹ A. Ramirez, P. Millán, A. Castro, J. B. Torrance, *Compensated doping between layers in Aurivillius oxides*, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 31, 173, **1994**.
- ⁵⁰ T. Rentschler, *Substitution of lead into the bismuth oxide layers of the n = 2 and n = 3 Aurivillius phases*, Mat. Res. Bull. 32, 351, **1997**.
- ⁵¹ R. Z. Hou, X. M. Chen, *La³⁺ substitution in four-layers Aurivillius phase SrBi₄Ti₄O₁₅*, Solid State Comm. 130, 469, **2004**.
- ⁵² J. Zhu, X. B. Chen, J. H. He, J. C. Shen, *Raman scattering investigations on lanthanum-doped Bi₄Ti₃O₁₂-SrBi₄Ti₄O₁₅ intergrowth ferroelectrics*, J. Solid State Chem. 178, 2832, **2005**.
- ⁵³ J. Zhu, X. B. Chen, Z. P. Zhang, J. C. Shen, *Raman and X-ray photoelectron scattering study of lanthanum- doped strontium bismuth titanate*, Acta Mater. 53, 3155, **2005**.
- ⁵⁴ A. Moure, Tesis Doctoral “*Microestructura y textura: su control y efecto sobre las propiedades ferro-piezoelectricas de cerámicas con estructura de perovskita laminar y composición (SrBi₂Nb₂O₉)_{1-x} (Bi₃TiNbO₉)*”, Universidad Autónoma de Madrid. **2003**.
- ⁵⁵ E. C. Subbarao, J. Banavar, A. S. Bhalla, L. E. Cross, S. K. Kurtz, R. E. Newnham, R. Roy, *Crystal chemical and structural similarities of high Tc superconductors and ferroelectrics*, Phase Transitions. 22, 157, **1990**.

-
- ⁵⁶ S. Ikegami, I. Ueda, *Piezoelectricity in ceramics of ferroelectric bismuth compound with layer structure*, Jpn. J. Appl. Phys. **13**, 1572, **1974**.
- ⁵⁷ G. A. Geguzina, E. G. Fesenko, E. T. Shuvayeva, *On problems of search for novel Bi-containing layered perovskite-like high-Tc ferroelectrics*, Ferroelectrics. **167**, 311, **1995**.
- ⁵⁸ C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott, *Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes*, Nature. **374**, 627, **1995**.
- ⁵⁹ Y. Arimoto, H. Ishiwara, *Current status of ferroelectric random-access memory*, Mater. Res. Soc. Bull. **29**, 823, **2004**.
- ⁶⁰ H. N. Lee, D. Hesse, N. Zakharov, U. Gösele, *Ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films of uniform a-axis orientation on silicon substrates*, Science. **296**, 2006, **2002**.
- ⁶¹ T. R. Shrout, R. Eitel, C. Randall, *Piezoelectric materials in devices*, Ed. N. Setter. **19**, **2002**.
- ⁶² T. Takeuchi, T. Tani, Y. Saito, *Unidirectionally textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics by the reactive templated grain growth with an extrusion*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 5577, **2000**.
- ⁶³ G. H. Haertling, *Ferroelectric ceramics: history and technology*, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 797, **1999**.
- ⁶⁴ J. Ricote, Tesis Doctoral “*Relaciones microestructura-propiedades ferropiezoelectricas en cerámicas de titanato de plomo modificado*”, Universidad Complutense de Madrid. **1994**.
- ⁶⁵ J. F. Nye, *Physical properties of crystals, their representation by tensors and matrices*, Ed. Oxford. Pág.78, 80 y 110, **1957**.
- ⁶⁶ M. Algueró, Tesis Doctoral “*Relaciones entre la microestructura y las propiedades de láminas delgadas ferroelectricas de $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$* ”, Universidad Autónoma de Madrid. **1998**.
- ⁶⁷ W. Li, D. Su, J. Zhu, Y. Wang, *Mechanical and dielectric relaxation in neodymium-modified bismuth titanate ceramics*, Solid State Comm. **131**, 189, **2004**.
- ⁶⁸ J. Jovalekic, Lj. Atanasoska, V. Petrovic, M. M. Ristic, *Sintering and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics*, J. Mater. Sci. **26**, 3553, **1991**.
- ⁶⁹ C. Jovalekic, S. Stevic, *A study of ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics prepared from chemically derived powders*, Ferroelectrics. **132**, 185, **1992**.
- ⁷⁰ H. S. Shulman, D. Damjanovic, N. Setter, *Niobium doping and dielectric anomalies in bismuth titanate*, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 528, **2000**.
- ⁷¹ B. Jiménez, R. Jiménez, A. Castro, P. Millán, L. Pardo, *Dielectric and mechanoelastic relaxations due to point defects in layered bismuth titanate ceramics*, J. Phys.: Condens. Matter. **13**, 7315, **2001**.
- ⁷² A. J. Moulson, J. M. Herbert. *Electroceramics*, Ed. Wiley. Pág. 359, **2003**.
- ⁷³ M. D. Maeder, D. Damjanovic, N. Setter, *Lead free piezoelectric materials*, J. Electroceram. **13**, 385, **2004**.

- ⁷⁴ T. Hungria, M. Alguero, A. B. Hungria, A. Castro, *Dense, fine-grained $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics prepared by the combination of mechanosynthesized nanopowders and spark plasma sintering*, Chem. Mater. 17, 6205, **2005**.
- ⁷⁵ D. Damjanovic, *Materials for high temperature piezoelectric transducers*, Current Opinion Solid State Mater. Sci. 3, 469, **1998**.
- ⁷⁶ Y. L. Du, M. S. Zhang, Q. Chen, Z. R. Yuan, Z. Yin, Q. A. Zhang, *Size effect and evidence of a size-driven phase transition in $Bi_4Ti_3O_{12}$ nanocrystals*, Solid State Comm. 124, 113, **2002**.
- ⁷⁷ J. Zhu, W. P. Lu, X. Y. Mao, R. Hui, X. B. Chen, *Study on properties of lanthanum doped $SrBi_4Ti_4O_{15}$ and $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ferroelectric ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 5165, **2003**.
- ⁷⁸ M. Takahashi, Y. Noguchi, M. Miyayama, *Electrical conduction mechanism in $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystal*, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 7053, **2002**.
- ⁷⁹ H. Irie, M. Miyayama, T. Kudo, *Structure dependence of ferroelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric single crystals*, J. Appl. Phys. 90, 4089, **2001**.
- ⁸⁰ A. E. Bocquet, J. F. Dobson, P. C. Healy, S. Myhra, *Investigation by XPS of the electronic structures of the $n=1,2,3$ Aurivillius phases*, Inter. J. Modern Phys. B. 3, 455, **1989**.
- ⁸¹ Y. W. So, B. S. Kang, S. A. Seo, D. J. Kim, T. W. Noh, J. G. Yoon, *Effects of lanthanide dopants on the ferroelectric property of $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films*, Ferroelectric. 271, 347, **2002**.
- ⁸² M. W. Chu, M. Ganne, M. T. Caldes, L. Brohan, *X-ray photoelectron spectroscopy and high resolution electron microscopy studies of Aurivillius compounds: $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ ($x=0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0$)*, J. Appl. Phys. 91, 3178, **2002**.
- ⁸³ M. L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, M. Herraiz, A. M. Balagurov, A. I. Beskroviniy, S. G. Vasilovskij, L. S. Smirnov, *Synthesis and characterization of a new Aurivillius phase*, Eur. J. Inorg. Chem. 1801, **2002**.
- ⁸⁴ Ph. Boullay, G. Trolliard, D. Mercurio, J. M. Perez-Mato, L. Elcoro, *Toward a unified approach to the crystal chemistry of Aurivillius-type compounds I. The structural model*, J. Solid State Chem. 164, 252, **2002**.
- ⁸⁵ G. Zou, J. Liu, Q. Cui, H. Yang, *Soft mode phase transition of $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$* , Phys. Lett. A. 189, 257, **1994**.
- ⁸⁶ H. S. Shulman, M. Testorf, D. Damjanovic, N. Setter, *Microstructure, electrical conductivity and piezoelectric properties of bismuth titanate*, J. Am. Ceram. Soc. 79, 3124, **1996**.
- ⁸⁷ R. E. Newnham, R. W. Wolfe, J. K. Dorrian, *Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family*, Mater. Res. Bull. 6, 1029, **1971**.
- ⁸⁸ H. Irie, M. Miyayama, T. Kudo, *Domain motion in bismuth-layer-structures ferroelectrics by applying electric fields*, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5958, **1999**.
- ⁸⁹ H. Irie, M. Miyayama, T. Kudo, *Electrical properties of $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$ single crystal*, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2699, **2000**.
- ⁹⁰ S. K. Kim, M. Miyayama, H. Yanagida, *Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystal*, Mater. Res. Bull. 31, 121, **1996**.

-
- ⁹¹ W. Li, K. Chen, Y. Yao, J. Zhu, Y. Wang, *Correlation among oxygen vacancies in bismuth titanate ferroelectric ceramics*, Appl. Phys. Lett. 85, 4717, **2004**.
- ⁹² S. T. Zhang, C. S. Xiao, A. A. Fang, B. Yang, B. Sun, Y. F. Chen, Z. G. Liu, N. B. Ming, *Ferroelectric properties of $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ thin films*, Appl. Phys. Lett. 76, 3112, **2000**.
- ⁹³ J. F. Fernández, A. C. Caballero, M. Villegas, J. de Frutos, L. Lascano, *Relaxor behaviour of $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ ($x=2, 3$) Aurivillius ceramics*, Appl. Phys. Lett. 81, 4811, **2002**.
- ⁹⁴ F. Quiang, J. H. He, J. Zhu, X. B. Chen, *Ferroelectric and dielectric properties of bismuth-layered structural $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x}\text{LnTi}_5\text{O}_{18}$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm and Dy}$) ceramics*, J. Solid State Chem. 179, 1768, **2006**.
- ⁹⁵ K. V. R. Prasad, G. N. Subbanna, K. B. R. Varma, *Rare earth-substituted bismuth vanadate ceramics*, Ferroelectrics. 166, 223, **1995**.
- ⁹⁶ M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure, P. Duran, J. F. Fernandez, *Factors affecting the electrical conductivity of donor-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoelectric ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 82, 2411, **1999**.
- ⁹⁷ I. Pribosic, D. Makovec, M. Drofenik, *Electrical properties of donor-and acceptor-doped $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$* , J. Eur. Ceram. Soc. 21, 1327, **2001**.
- ⁹⁸ S. Y. Moon, K. S. Choi, K. W. Jung, D. Jung, *Ferroelectric properties of substituted Aurivillius phases $\text{SrBi}_2\text{Nb}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Cr, Mo}$)*, Bull. Korean Chem. Soc. 23, 1463, **2002**.
- ⁹⁹ R. C. Miller, *Optical second harmonic generation in piezoelectric crystal (ferroelectrics KH_2PO_4 , KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KH_2AsO_4 , quartz, AlPO_4 , ZnO , CdS , GaP , GaAs , BaTiO_3 T/E)*, Appl. Phys. Lett. 5, 17, **1964**.
- ¹⁰⁰ C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott, *Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes*, Nature. 374, 627, **1995**.
- ¹⁰¹ Y. Arimoto, H. Ishiwara, *Current status of ferroelectric random-access memory*, Mater. Res. Soc. Bull. 29, 823, **2004**.
- ¹⁰² H. N. Lee, D. Hesse, N. Zakharov, U. Gösele, *Ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films of uniform a-axis orientation on silicon substrates*, Science. 296, 2006, **2002**.
- ¹⁰³ B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, W. Jo, *Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories*, Nature. 401, 682, **1999**.
- ¹⁰⁴ A. Hardy, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, M. K. Van Bael, J. Mullens, L. C. Van Poucke, *The formation of ferroelectric bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ from an aqueous metal-chelate gel*, J. Sol-Gel Sci. Techn. 26, 1103, **2003**.
- ¹⁰⁵ D. Sie, W. Pan, *Study on $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ nanoscaled powders prepared by sol-gel method*, Mater. Lett. 57, 2970, **2003**.
- ¹⁰⁶ S. P. Gaikwad, S. R. Dhage, H. S. Potdar, V. Samuel, V. Ravi, *Co-precipitation method for the preparation of nanocrystalline ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics*, J. Electroceram. 14, 83, **2005**.
- ¹⁰⁷ A. Q. Jiang, G. H. Li, L. D. Zhang, *Dielectric study in nanocrystalline $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ prepared by chemical coprecipitation*, J. Appl. Phys. 83, 4878, **1998**.

- ¹⁰⁸ T. Sivakumar, J. Gopalakrishnan, *Transformation of Dion-Jacobson phase to Aurivillius phase: synthesis of (PbBiO₂)MnNb₂O₇ (M= La, Bi)*, Mater. Res. Bull. 40, 39, **2005**.
- ¹⁰⁹ K. M. Freney Joy, T. K. Jaya Arun, N. Victor Jaya. A. Castro, *High pressure and high temperature phase transition in nanocrystalline Aurivillius oxide*, Physica E. 23, 188, **2004**.
- ¹¹⁰ V. V. Boldyrev, *Mechanochemistry and mechanical activation of solids*, Russ. Chem. Rev. 75, 177, **2006**.
- ¹¹¹ J. G. Lisoni, P. Millán, E. Vila, J. L. Martín de Vidales, T. Hoffman, A. Castro, *Synthesis of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ by alternative routes: wet no-coprecipitation chemistry and mechanochemical activation*, Chem. Mater. 13, 2084, **2001**.
- ¹¹² P. Baláz, *Mechanochemistry in extractive metallurgy: the modern science with an old routes (historical note)*, Acta Metallurgica Slovaca 4 Iss. Especial, 4, 23, **2001**.
- ¹¹³ L. Takacs, M. Carey Lea, *the first mechanochemist*, J. Mater. Sci. 39, 4987, **2004**.
- ¹¹⁴ W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen chemie*, Bd.2 Stöchiometrie, Ed. Engelmann, Leipzig, Germany. **1891**.
- ¹¹⁵ J. S. Benjamín, *Mechanical alloying*, Sci. Am. 234, 40, **1976**.
- ¹¹⁶ G. Heinicke, *Tribochemistry*, Ed. Academie-Verlag, Berlin. **1984**.
- ¹¹⁷ N. J. Welham, *Mechanical activation of minerals: past, present and future?*, Congress, INCOME 2003, Braunschwig, Germany. PL-5. **2003**.
- ¹¹⁸ P. Pourghahramani, Tesis doctoral, “*Effects of grinding variables on structural changes and energy conversion during mechanical activation using line profile analysis*”, Lulea Universidad of Technology. **2006**.
- ¹¹⁹ C. C. Koch, *Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities*, NanoStructured Mater. 9, 13, **1997**.
- ¹²⁰ H. Heegn, F. Birkeneder, A. Kamptnet, *Mechanical activation of precursors for nanocrystalline materials*, Cryst. Res. Technol. 38, 7, **2003**.
- ¹²¹ T. Hungria, Tesis Doctoral “*Activación mecanoquímica aplicada a la síntesis de materiales funcionales con estructura, procesado y propiedades eléctricas*”, Universidad Autónoma de Madrid. **2005**.
- ¹²² V. V. Boldyrev, K. Tkáčová, *Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects*, J. Mater. Synt. Procc. 8, 121, **2000**.
- ¹²³ M. Senna, *Agglomeration and formation of composites via mechanical routes*, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 127, 257, **1997**.
- ¹²⁴ C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Prog. Mater. Sci. 46, 1, **2001**.
- ¹²⁵ V. V. Boldyrev, E. G. Avvakumov, *Mechanochemistry of inorganic solids*, Russian Chem. Rev. 40, 847, **1971**.
- ¹²⁶ N. N. Thadhani, *Shock-induced and shock-assisted solid-state chemical reactions in power mixtures*, J. Appl. Phys. 76, 2129, **1994**.

-
- ¹²⁷ V. V. Boldyrev, *Mechanochemistry and mechanical activation of solids*, Solid State Ionics. 63-65, 537, **1993**.
- ¹²⁸ E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, *Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis*, J. Mater. Chem. 9, 305, **1999**.
- ¹²⁹ P. P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, S. K. Pabi, *A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill*, Mater. Chem. Phys. 68, 85, **2001**.
- ¹³⁰ M. H. Sim, J. M. Xue, J. Wang, *Layer structure calcium bismuth titanate by mechanical activation*, Mater. Lett. 58, 2032, **2004**.
- ¹³¹ A. Castro, B. Jimenez, T. Hungria, A. Moure, L. Pardo, *Sodium niobate ceramics prepared by mechanical activation assisted methods*, J. Eur. Ceram. Soc. Bull. 24, 941, **2004**.
- ¹³² T. Hungria, J. G. Lisoni, A. Castro, *Sr₃Ti₂O₇ Ruddlesden-Popper phase synthesis by milling routes*, Chem. Mater. 14, 1747, **2002**.
- ¹³³ S. H. Ng, J. M. Xue, J. Wang, *High temperature piezoelectric strontium bismuth titanate from mechanical activation of mixed oxides*, Mater. Chem. Phys. 75, 131, **2002**.
- ¹³⁴ V. V. Boldyrev, *Mechanochemistry and mechanical activation*, Mater. Sci. Forum. 225-227, 511, **1996**.
- ¹³⁵ V. V. Boldyrev, S. V. Pavlov, E. L. Goldberg, *Interrelation between fine grinding and mechanical activation*, Int. J. Miner. Process. 44-45, 181, **1996**.
- ¹³⁶ L. Takacs, *Solid state reactions induced by ball milling*, Hyperfine Interactions. 111, 245, **1998**.
- ¹³⁷ L. Takacs, *Multiple combustion induced by ball milling*, Appl. Phys. Lett. 69, 436, **1996**.
- ¹³⁸ G. Le Caër, P. Delcroix, S. Bégein-Colin, T. Ziller, *High-energy ball milling of alloys and compounds*, Hyperfine Interactions. 141, 63, **2002**.
- ¹³⁹ J. Xue, D. Wan, J. Wang, *Mechanochemical synthesis of nanosized lead titanate powders from mixed oxides*, Mater. Lett. 39, 364, **1999**.
- ¹⁴⁰ N. J. Welham, *Mechanical activation of the solid-state reaction between Al and TiO₂*, Mat. Sci. Eng. A-Struct. 255, 81, **1998**.
- ¹⁴¹ N. J. Welham, *Mechanically induced reaction between alkaline earth metal oxides and TiO₂*, J. Mater. Res. 13, 1607, **1997**.
- ¹⁴² F. S. Shiau, T. T. Fang, T. H. Leu, *Effects of milling and particle size distribution on the sintering behavior and the evolution of the microstructure in sintering powder compacts*, Mater. Chem. Phys. 57, 33, **1998**.
- ¹⁴³ J. M. Xue, D. Wan, S. E. Lee, J. Wang, *Mechanochemical synthesis of lead zirconate titanate from mixed oxides*, J. Am. Ceram. Soc. 82, 1687, **1999**.
- ¹⁴⁴ H. Heegn, F. Birkeneder, A. Kamptner, *Mechanical activation of precursors for nanocrystalline materials*, Cryst. Res. Technol. 38, 7, **2003**.

- ¹⁴⁵ A. Castro, P. Millán, L. Pardo, B. Jiménez, *Synthesis and sintering improvement of Aurivillius type structure ferroelectric ceramics by mechanochemical activation*, J. Mater. Chem. 9, 1313, **1999**.
- ¹⁴⁶ B. Jiménez, A. Castro, L. Pardo, P. Millán, R. Jiménez, *Electric and ferro - piezoelectric properties of $(SBN)_{1-x}(BTN)_x$ ceramics obtained from amorphous precursors*, J. Phys. Chem. Solid. 62, 951, **2001**.
- ¹⁴⁷ S. E. Lee, J. M. Xue, D. M. Wan, J. Wang, *Effects of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide-derived PZT*, Acta Mater. 47, 2633, **1999**.
- ¹⁴⁸ R. Aoyagi, S. Inai, Y. Hiruma, T. Takenaka, *Piezoelectric properties of vanadium substituted strontium bismuth niobate*, Jpn. J. Appl. Phys. 44, 7055, **2005**.
- ¹⁴⁹ G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, *Ferroelectrics of the oxygen-octahedral type with layered structure*, Soviet Phys. Solid State. 3, 651, **1961**.
- ¹⁵⁰ S. E. Cummins, L. E. Cross, *Electrical and optical properties of ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystals*, J. Appl. Phys. 39, 2268, **1968**.
- ¹⁵¹ R. Rojas, *Introducción a la ciencia de materiales, técnicas de preparación y caracterización. Capítulo 15.3 Análisis térmico*, Ed. C.S.I.C. Pág. 639, **1993**.
- ¹⁵² H. D. Megaw, *Crystal structures, a working approach*, Ed. Saunders. Pág. 5, 8-9, **1973**.
- ¹⁵³ B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. **1956**.
- ¹⁵⁴ J. Bermúdez Polonio, *Métodos de difracción de rayos X, principios y aplicaciones*, Ed. Pirámide. Pág. 83-ss. 117-ss, **1981**.
- ¹⁵⁵ E. Vila, *Introducción a la ciencia de materiales, técnicas de preparación y caracterización. Capítulo 13. Técnicas de rayos X*, Ed. C.S.I.C. Pág. 135, **1993**.
- ¹⁵⁶ R. Chang, *Química*, Ed. Mc Graw Hill. Pág. 462, **1992**.
- ¹⁵⁷ E. Villa, DRX-TG, Comunicación privada. **2004**.
- ¹⁵⁸ J. Laugier, A. Filhol, CELREF, Comunicación privada., **1991**.
- ¹⁵⁹ J. E. Iglesias, LAPAQ, Comunicación privada. **1996**.
- ¹⁶⁰ P. Herrero, A. Baró, *Introducción a la ciencia de materiales, técnicas de preparación y caracterización. Capítulo 14. Microscopia óptica, electrónica y por efecto túnel*, Ed. C.S.I.C. Pág. 553, **1993**.
- ¹⁶¹ C. V. Raman, *A new type of secondary radiation*, Nature. 501, 3048, **1928**.
- ¹⁶² F. Agulló-Rueda, *Introducción a la ciencia de materiales, técnicas de preparación y caracterización. Capítulo 16.2. Espectroscopía Raman*, Ed. C.S.I.C. Pág. 691, **1993**.
- ¹⁶³ P. S. Dobal, R. S. Katiyar, *Studies on ferroelectric perovskites and Bi-layered compounds using micro-Raman spectroscopy*, J. Raman Spectrosc. 33, 405, **2002**.

-
- ¹⁶⁴ Y. L. Du, M. S. Zhang, Q. Chen, Z. Yin, *Investigation of size-friven phase transition in bismuto titanate nanocrystals by Raman spectroscopy*, Appl. Phys. A. 76, 1099, **2003**.
- ¹⁶⁵ M. Osada, M. Tada, M. Dakihana, Y. Noguchi, M. Miyayama, *Observation of ferroelectric domains in bismuth-layer-structured ferroelectrics using Raman spectroscopy*, Mater. Sci. Eng. B. 120, 95, **2005**.
- ¹⁶⁶ B. Jiménez, J. M. Martínez Duart, *Introducción a la ciencia de materiales, técnicas de preparación y caracterización. Capítulo 8. Propiedades eléctricas de los materiales; y L. Pardo, Capítulo 11.4. Medidas dieléctricas*, Ed. C.S.I.C. **1993**.
- ¹⁶⁷ S. Kojima, S. Shimada, *Soft mode spectroscopy of bismuth titanate single crystals*, Physica B: Condensed Mater. 219-220, 617, **1996**.
- ¹⁶⁸ N. S. Prasad, K. B. R. Varma, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *Evolution and characterization of fluorite-like nano-SrBi₂Nb₂O₉ phase in the SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Li₂B₄O₇ glass system*, J. Solid State Chem. 173, 209, **2003**.
- ¹⁶⁹ M. V. Gelfuso, D. Thomazini, J. A. Eiras, *Synthesis and structural, ferroelectric, and piezoelectric properties of SrBi₄Ti₄O₁₅ ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 82, 2368, **1999**.
- ¹⁷⁰ C. H. Lu, C. H. Wu, *Preparation, sintering, and ferroelectric properties of layer-structured strontium bismuth titanium oxide ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 22, 707, **2002**.
- ¹⁷¹ S. Kojima, R. Imaizumi, S. Hamazaki, M. Takashige, *Raman study of ferroelectric bismuth layer-oxides ABi₄Ti₄O₁₅*, J. Molec. Struct. 348, 37, **1995**.
- ¹⁷² J. Zhu, X. B. Chen, J. C Shen, *Lanthanum distribution in SrBi_{4-x}La_xTi₄O₁₅*, Mater. Lett. 59, 1581, **2005**.
- ¹⁷³ J. Wang, G. X. Cheng, S. T. Zhang, H. W. Cheng, Y. F. Chen, *Raman scattering study of ferroelectric Sr₂Bi₄Ti₅O₁₈*, Physica B. 344, 368, **2004**.
- ¹⁷⁴ M. Takahashi, Y. Noguchi, M. Miyayama, *Estimation of ionic and hole conductivity in bismuth titanate polycrystals at high temperatures*, Solid State Ionics. 172, 325, **2004**.
- ¹⁷⁵ Y. Nakamura, H. Igarashi, T. Taniai, K. Okazaki, *Grain orientation effects on strength in PbBi₂Nb₂O₉*, Am. Ceram Soc. Bull. 58, 853, **1979**.
- ¹⁷⁶ A. Fouskova, L. E. Cross, *Dielectric Properties of Bismuth Titanate*, J. Appl. Phys. 41, 2834, **1970**.
- ¹⁷⁷ Y. Y. Yao, C. H. Song, P. Bao, D. Su, X. M. Lu, J. S. Zhu, Y. N. Wang, *Doping effect on the dielectric property in bismuth titanate*, J. Appl. Phys. 95, 3126, **2004**.
- ¹⁷⁸ B. Jiménez, R. Jiménez, A. Castro, P. Millán, L. Pardo, *Dielectric and mechanoelastic relaxation due to point defects in layered bismuth titanate ceramics*, J. Phys. Condens. Matter. 13, 7315, **2001**.
- ¹⁷⁹ E. V. Sinyakov, E. F. Dudnik, V. M. Duda, V. A. Pool'skii, M. A. Gorfunkel, *Relaxation of dielectric permittivity in single crystal bismuth titanate*, Sov. Phys. Solid. State. 16, 979, **1974**.
- ¹⁸⁰ C. Jovalekic, M. Pavlovic, P. Osmokrovic, Lj. Atanasoska, *X-ray photoelectron spectroscopy study of Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric ceramics*, Appl. Phys. Lett. 72, 1051, **1998**.

- ¹⁸¹ Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A. S. Bhalla, L. E. Cross, *Dielectric loss modes of SrTiO₃ thin films deposited on different substrates*, Appl. Phys. Lett. 80, 1034, **2002**.
- ¹⁸² M. Mozaffari, J. Amighian, A. Hasanpour, *A novel technique to extract Bi from mechanochemically prepared Bi-Fe₃O₄ nanocomposite*, Physica B. 371, 309, **2006**.
- ¹⁸³ M. D. Maeder, D. Damjanovic, C. Voisard, N. Setter, *Piezoelectric properties of SrBi₄Ti₄O₁₅ ferroelectric ceramics*, J. Mater. Res. 17, 1376, **2002**.
- ¹⁸⁴ J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, A. Aström, *Stéreochimie des éléments comportant des paires non liées : Ge(II), As(III), Se(IV), Br(V), Sn(II), Sb(III), Te(IV), I(V), Xe(VI), Tl(I), Pb(II), et Bi(III) (oxydes, fluorures et oxyfluorures)*, J. Solid State Chem. 13, 42, **1975**.
- ¹⁸⁵ ICDD-PDF 80-2143. Bi₄Ti₃O₁₂
- ¹⁸⁶ R. D. Shanon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Cryst. A. 32, 751, **1976**.
- ¹⁸⁷ P. Shuk, H. D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel, M. Greenblatt, *Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃*, Solid State Ionics. 89, 179, **1996**.
- ¹⁸⁸ N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger, *Bismuth based oxide electrolytes structure and ionic conductivity*, J. Eur. Ceram. Soc. 19, 180, **1999**.
- ¹⁸⁹ A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, A. C. Willis, *Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, Bi₄Ti₃O₁₂*, Acta Cryst. B. 46, 474, **1990**.
- ¹⁹⁰ C. H. Hervoches, P. Lightfoot, *Cation disorder in three-layer Aurivillius phases: structural studies of Bi_{2-2x}Sr_{2+x}Ti_{1-x}Nb_{2+x}O₁₂ (0 ≤ x ≤ 0.8) and Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂ (x = 1 and 2)*, J. Solid State Chem. 153, 66, **2000**.
- ¹⁹¹ H. Nagata, N. Chikushi, T. Takenaka, *Ferroelectric properties of bismuth layer-structured compound Sr_xBi_{4-x}Ti_{3-x}Ta_xO₁₂ (0 ≤ x ≤ 2)*, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5497, **1999**.
- ¹⁹² M. Chen, Z. L. Liu, Y. Wang, C. C. Wang, X. S. Yang, K. L. Yao, *Ferroelectric properties and microstructures of Sm-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics*, Physica B. 352, 61, **2004**.
- ¹⁹³ D. Wu, Y. Deng, C. L. Mak, K. H. Wong, A. D. Li, M. S. Zhang, N. B. Ming, *Raman scattering study of La-, Nd- and Sm-substituted Bi₄Ti₃O₁₂*, Appl. Phys. A. 80, 607, **2005**.
- ¹⁹⁴ J. Zhu, R. Hui, X. Y. Mao, W. P. Lu, X. B. Chen, Z. P. Zhang, *Properties and lanthanum distribution of Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂-SrBi₄₋₃La₃Ti₄O₁₅ intergrowth ferroelectrics*, J. Appl. Phys. 94, 5143, **2003**.
- ¹⁹⁵ J. Zhu, W. P. Lu, X. Y. Mao, R. Hui, X. B. Chen, *Study on properties of lanthanum doped SrBi₄Ti₄O₁₅ and Sr₂Bi₄Ti₅O₁₈ ferroelectric ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 5165, **2003**.
- ¹⁹⁶ J. Zeng, Y. Li, D. Wang, Q. Yin, *Electrical properties of neodymium doped CaBi₄Ti₄O₁₅ ceramics*, Solid State Comm. 133, 553, **2005**.
- ¹⁹⁷ N. V. Prasad, G. Prasad, S. V. Suryanarayana, G. S. Kumar, *Dielectric measurements on rare earth-substituted Bi₆Fe₂Ti₃O₁₈ ceramic*, Phase Transitions. 76, 575, **2003**.

-
- ¹⁹⁸ F. Qiang, J. H. He, J. Zhu, X. B. Chen, *Ferroelectric and dielectric properties of bismuth-layered structural $\text{Sr}_2\text{Bi}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Dy) ceramics*, J. Solid State Chem. 179, 1768, **2006**.
- ¹⁹⁹ W. Wang, J. Zhu, X. Y. Mao, X. B. Chen, *Properties of Nd-Substituted $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric ceramics*, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, 370, **2006**.
- ²⁰⁰ Z. G. Yi, Y. X. Li, Y. Wang, Q. R. Yin, *Dielectric and ferroelectric properties of intergrowth $\text{Bi}_{7-x}\text{La}_x\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ceramics*, Appl. Phys. Lett. 88, 152909, **2006**.
- ²⁰¹ M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, T. Watanabe, H. Funakubo, *Cation distribution and structural instability in $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* , Jpn. J. Appl. Phys. 40, 5572, **2001**.
- ²⁰² A. Snedden, P. Lightfoot, T. Dinges, M. S. Islam, *Defect and dopant properties of the Aurivillius phase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* , J. Solid State Chem. 1777, 3660, **2004**.
- ²⁰³ Y. Q. Jia, *Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions*, J. Solid State Chem. 95, 184, **1991**.
- ²⁰⁴ R. Hui, J. Zhu, W. P. Lu, X. B. Chen, *Dielectric properties of lanthanum-doped bismuth layer-structure ferroelectrics*, Integrated ferroelectrics. 65, 135, **2004**.
- ²⁰⁵ Y. P. Chen, Y. Y. Yao, Z. H. Bao, P. Bao, J. S. Zhu, Y. N. Wang, *Study on ferroelectric and dielectric properties of La-doped $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics*, Mater. Lett. 57, 3623, **2003**.
- ²⁰⁶ X. B. Chen, R. Hui, J. Zhu, W. P. Lu, X. Y. Mao, *Relaxor properties of lanthanum-doped bismuth layer-structured ferroelectrics*, J. Appl. Phys. 96, 5697, **2004**.
- ²⁰⁷ A. Moure, A. Castro, L. Pardo, *Improvement by-recrystallisation of Aurivillius-type structure piezoceramics from mechanically activated precursors*, Acta Mater. 52, 945, **2004**.

Anexo

Parte del presente trabajo presentado en esta Memoria ha sido presentado en los siguientes artículos y congresos:

Artículos:

- **P. Ferrer**, J. E. Iglesias, A. Castro. "Synthesis of the Aurivillius phase $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ by a mechanochemical activation route", *Chem. Mater.* 16 (2004) 1323-1329.
- **P. Ferrer**, J. E. Iglesias, A. Castro. "Mechanochemical activation assisted synthesis of bismuth layered-perovskite $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ", *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5299-5303.
- **P. Ferrer**, A. Castro, J. E. Iglesias. "Síntesis por activación mecanoquímica de la fase Aurivillius ferroeléctrica $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ", VIII Congreso Nacional de Materiales, *SPUPV*, pág. 143-148, (2004).
- A. Castro, E. Vila, T. Hungría, **P. Ferrer**, J. E. Iglesias. "Nuevos métodos de preparación de materiales para la electrocerámica", VIII Congreso Nacional de Materiales, *SPUPV*, pág. 133-140, (2004).
- **P. Ferrer**, J. E. Iglesias, A. P. Ayala, I. Guedes, A. Castro. "Study of the Aurivillius phases $\text{Bi}_4\text{Sr}_{n-3}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+3}$ ($n=4, 5$) synthesized by mechanochemical activation", *Solid State Communications*, 136 [11-12], (2005) 621-626.
- M. Algueró, **P. Ferrer**, E. Vila, J.E. Iglesias, A. Castro. " $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics from powders prepared by alternative routes: Wet no-coprecipitation chemistry and mechanochemical activation", *J. Am. Ceram. Soc.* 89, [11], (2006) 3340-3347.
- **P. Ferrer**, M. Algueró, J.E. Iglesias, A. Castro "Processing and Dielectric Properties of $\text{Bi}_4\text{Sr}_{n-3}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+3}$ ($n=3, 4$ and 5) Ceramics Obtained from Mechanochemically Activated Precursors", *J. Europ. Ceram. Soc.* (2006). Aceptado.

Congresos:

- IVth International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, INCOME 2003. Braunschweig (Alemania). Septiembre de 2003.

P. Ferrer, J. E. Iglesias, A. Castro.

"Synthesis of the Aurivillius phase $SrBi_4Ti_4O_{15}$ by a mechanochemical activation route". Póster. 2º Premio "Poster Prize Award".

- VIII Congreso Nacional de Materiales, SEMAT 2004. Valencia (España). Junio de 2004.

- **P. Ferrer**, A. Castro, J. E. Iglesias.

"Síntesis por activación mecanoquímica de la fase Aurivillius ferroeléctrica $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ". Comunicación oral.

- A. Castro, E. Vila, T. Hungría, **P. Ferrer**, J. E. Iglesias.

"Nuevos métodos de preparación de materiales para la electrocerámica". Comunicación oral.

- Electroceramics X. 2006. Toledo (España), Junio de 2006.

P. Ferrer, M. Alguero, A. Castro, J. E. Iglesias.

"Aurivillius-type $Bi_4Sr_{n-3}Ti_nO_{3n+3}$ ($n = 3, 4$ and 5) Ceramics from Mechanochemically Activated Precursors". Póster.